



Synthèse de particules et incorporation dans un revêtement en vue d'améliorer ses propriétés lubrifiantes

Haydar Ornek

► To cite this version:

Haydar Ornek. Synthèse de particules et incorporation dans un revêtement en vue d'améliorer ses propriétés lubrifiantes. Matériaux. Université de Franche-Comté, 2014. Français. NNT : 2014BESA2006 . tel-01325288

HAL Id: tel-01325288

<https://theses.hal.science/tel-01325288>

Submitted on 2 Jun 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

présentée à l'Université de Franche-Comté,
UFR Sciences et Techniques

pour obtenir le

GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE FRANCHE-COMTE
SPECIALITE : CHIMIE-PHYSIQUE

Synthèse de particules et incorporation dans un revêtement en vue d'améliorer ses propriétés lubrifiantes

Par

Haydar Ornek

Soutenance le 14 mars 2014 devant la commission d'examen :

Ghislaine Bertrand Jean-François Argillier	Professeur, INP de Toulouse Dr-HDR, IFP Energies nouvelles, Rueil-Malmaison	Rapporteur Rapporteur
Jean-Yves Hihn Claudine Filiâtre	Professeur, Université de Franche-Comté Professeur, Université de Franche-Comté	Examineur Examineur
Lionel Thiery	Directeur technique Europe Coventya, Villeneuve La Garenne	Représentant des industriels
Cédric Buron	MCF, Université de Franche-Comté	Encadrant

Remerciements

Voilà, c'est la fin de trois années de thèse et beaucoup de personnes méritent d'être remerciées. Mais avant de passer aux remerciements, je souhaite donner quelques chiffres. Pour effectuer cette thèse, j'ai parcouru plus de 130000 km, effectué environ 3h de trajet aller-retour par jour et dépensé ... je n'ose même pas l'indiquer. Et je ne regrette rien, car ce fût une très belle aventure avec des gens formidables. Passons à présent aux remerciements.

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés au sein de l'équipe Matériaux et Surfaces Structurées (MSS) de l'institut UTINAM de l'Université de Franche-Comté, à Besançon. A ce titre je souhaite tout d'abord remercier le Professeur Sylvain Picaud, Directeur de l'institut et les Professeurs Mickaël Knorr puis Boris Lakard, responsables successifs de l'équipe MSS, de m'avoir accueilli pendant ces trois années.

C'est un grand plaisir pour moi de remercier très chaleureusement ma directrice de thèse, Madame Claudine Filiâtre, Professeur de l'Université de Franche-Comté et mon co-encadrant de thèse, Monsieur Cédric Buron, Maître de Conférences, pour leur encadrement de qualité tant sur le plan scientifique que sur le plan humain. Je vous remercie profondément pour m'avoir fait confiance et m'avoir consacré du temps durant ces trois années. Votre soutien, votre disponibilité, votre gentillesse et votre bonne humeur ont largement contribué au bon déroulement de la thèse. Je vous remercie également pour votre écoute et votre compréhension, pour votre aide efficace, votre implication dans ce travail et vos précieux conseils qui m'ont permis de finir cette thèse très agréablement. Il n'y aura pas assez de mots pour vous dire à quel point je vous suis très reconnaissant. Merci encore.

J'exprime ma gratitude aux différents membres du jury. Merci à Madame Ghislaine Bertrand, Professeur à L'INP de Toulouse et Monsieur Jean-François Argillier, Docteur-HDR à l'IFP Energies nouvelles à Rueil-Malmaison pour avoir accepté d'examiner ce manuscrit en tant que rapporteurs. Merci à Monsieur Jean-Yves Hihn, Professeur de l'Université de Franche Comté, Directeur adjoint de l'UTINAM, pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse en tant que Président. Merci à Monsieur Lionel Thierry, Directeur technique Europe Coventya, pour avoir accepté d'être membre invité de mon jury de thèse.

Je remercie particulièrement Alexandra Monnin, Ingénieur, pour m'avoir aidé dans l'avancement de mes recherches, pour avoir caractérisé mes échantillons au MEB et MEB-FIB et pour m'avoir aidé à préparer les vis pour les tests de coefficients de frottements. Merci pour ta disponibilité et ta gentillesse.

Cette thèse fait partie du projet IZAC financée par le FEDER, l'OSEO, le conseil régional du Franche-Comté et des industriels. Ce projet réunit un consortium incluant le laboratoire UTINAM et plusieurs partenaires industriels (Coventya, Lisi Automotive, Safran, Lisi Aerospace, Zindel-Galvanoplast, Renault et PSA). Je remercie le Professeur Jean-Yves Hihn, pour avoir mis en place et coordonner ce projet qui m'a permis d'obtenir cette thèse.

Je remercie le FEDER, l'OSEO et le conseil régional de Franche-Comté.

Je remercie également les partenaires industriels et plus particulièrement Monsieur Lionel Thiery, Directeur technique Europe Coventya, Monsieur Nicolas Pommier, Directeur technique France Coventya, Monsieur Frédéric Raulin, Chef de produit protection Coventya, Monsieur Yoann Coll, Ingénieur développement Coventya, et Monsieur René Cathiard, Directeur R&D de la société Lisi Automotive pour leur participation au projet en tant que membre du comité de pilotage et pour les fructueux échanges techniques et scientifiques au cours des différentes réunions.

Je remercie Yoann Coll, Ingénieur développement Coventya pour sa gentillesse, sa disponibilité et sa rapidité pour l'envoi du lubrifiant que j'ai utilisé pour la thèse.

Je remercie Monsieur René Cathiard, Directeur R&D de la société Lisi Automotive et Monsieur Yann Vertey, Ingénieur chez Lisi Automotive, pour avoir effectué les tests tribologiques sur les vis.

Je remercie toutes les personnes qui ont participé aux caractérisations de mes échantillons. Merci Cédric, pour m'avoir formé sur la DLS, le TOC et la centrifugation. Merci Claudine pour les mesures de taille au NanoZS. Merci à Virginie Moutarlier, Ingénieur d'études pour m'avoir formé sur l'utilisation de la spectroscopie à infra-rouge. Merci à Séverine Lallemand, Ingénieur, pour m'avoir montré le fonctionnement de la DSC et merci à Francis Touyeras, Maître de conférences, pour m'avoir permis de l'utiliser. Merci à Monsieur Nicolas Rouge, Ingénieur d'études pour ses images MEB.

Merci à Aymeric Nevers pour avoir préparé les vis pour les tests de coefficients de frottement.

Je remercie toutes les personnes que j'ai connues durant ces trois années. Merci à Sébastien Cavalaglio et Aurélie Escoda d'avoir été mes colocataires de bureau et d'avoir apporté de la bonne humeur. J'ai beaucoup rit à vos côtés. Merci à Jérémy Dehaudt pour ton amitié et pour m'avoir accompagné à mes séances de musculation. Merci à Hasan Guleryuz pour ta sympathie et ta bonne humeur.

Je remercie plus particulièrement Fanny Deloye et son compagnon Pierre, Akim Tizit et Florian Jurin pour votre amitié, votre écoute et votre bonne humeur, pour les pauses repas et café.

Merci à toutes les personnes de l'équipe MSS, SRS et NCM.

Je remercie du fond du cœur mes parents, mes frères et sœurs et tous mes autres proches pour avoir cru en moi et m'avoir soutenu tout au long de ce travail.

Enfin je remercie infiniment et profondément ma femme. Un grand merci pour avoir été compréhensive, pour m'avoir soutenu sans relâche, pour m'avoir accompagné et d'avoir été à mes côtés durant ces trois années aussi bien dans les bons moments que dans les moments difficiles. Un grand merci également à mes trois enfants Betul, Melih et Mina (née durant ma thèse) de faire partie de ma vie. Réussir une thèse à 39 ans est fabuleux mais vous êtes et resterez à jamais mes plus grandes réussites « Canlarim sizleri dünyadan çok seviyorum !!! »

SOMMAIRE

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Contexte industriel et techniques de caractérisation ..	5
A. Traitements de surface	5
I. Traitement électrolytique: électro-zingage	5
II. Traitement supplémentaire contre la corrosion : couche de conversion	6
III. Traitement de finition : top-coat	7
IV. Coût des traitements de surface	8
B. Objectifs de la thèse	8
I. Objectifs.....	9
II. Stratégies.....	9
II.1. Fonctionnalisation de particules solides	9
II.2. Encapsulation d'un lubrifiant	10
C. Techniques de caractérisation.....	10
I. Microscopie optique classique.....	10
II. Microscopie électronique à balayage	10
III. Faisceau d'ions focalisés.....	12
IV. Diffusion dynamique de lumière.....	12
IV.1. Principe.....	12
IV.2. Appareil	13
IV.3. Limitations de la technique.....	14
IV.4. Détermination du potentiel zêta.....	14
V. Spectroscopie infra-rouge par transformée de Fourier.....	15
V.1. Principe.....	15
V.2. Applications.....	17
V.3. La réflexion totale atténuée	17
VI. Calorimétrie différentielle à balayage.....	18
VI.1. Principe.....	18
VI.2. Intérêt de la DSC	19
VII. Analyse du carbone organique total	20
D. Conclusion	21

Chapitre II : Emulsions, lubrifiants et procédés.....25

A.	Emulsions.....	25
I.	Les agents tensioactifs	25
I.1.	Historique	25
I.2.	Définition.....	26
I.3.	Tensioactifs ioniques	27
I.3.1.	Les tensioactifs anioniques.....	27
I.3.2.	Les tensioactifs cationiques.....	27
I.3.3.	Les tensioactifs zwitterioniques.....	27
I.4.	Tensioactifs non ioniques :	27
I.5.	Propriétés des tensioactifs :	28
II.	Emulsions	30
II.1.	Définition.....	30
II.2.	Système eau/huile/tensioactif	31
II.3.	Différents types d'émulsion.....	31
II.4.	Différents systèmes d'émulsion.....	32
II.4.1.	Macroémulsions.....	32
II.4.2.	Nano/Miniémulsions.....	32
II.4.3.	Microémulsions.....	33
II.5.	Détermination du type d'émulsion	33
II.6.	Formulation d'émulsions	33
II.7.	Stabilité des émulsions	34
II.7.1.	Instabilité : Mécanismes physiques.....	34
II.7.2.	Balance Hydrophile - Lipophile.....	36
III.	Les émulsions multiples :	38
III.1.	Définition :	38
III.2.	Procédés d'obtention des émulsions multiples :	38
III.2.1.	Procédé par étapes.....	38
III.2.2.	Procédé par ionisation inverse.....	39
IV.	Les émulsions de Pickering	40
IV.1.	Définition.....	40
IV.2.	Stabilisation des émulsions de Pickering.....	40
B.	Lubrifiants.....	41
I.	Les bases lubrifiantes.....	42
I.1.	D'origine naturelle.....	42
I.1.1.	Les lubrifiants d'origine animale	42
I.1.2.	Les lubrifiants d'origine végétale.....	43

I.2.	Lubrifiants de synthèse.....	43
I.2.1.	Les lubrifiants minéraux.....	43
I.2.1.1.	Les lubrifiants paraffiniques	44
I.2.1.2.	Les lubrifiants naphéniques	44
I.2.1.3.	Taille et état des lubrifiants.....	44
I.2.1.4.	Classement des lubrifiants minéraux	45
I.2.1.5.	Autres types de lubrifiants minéraux	46
I.2.2.1.	La famille des polyoléfines.....	46
I.2.2.2.	La famille des esters	46
II.	Les additifs.....	47
II.1.	Les anti-oxydants.....	48
II.2.	Les anti-usures.....	48
II.3.	Les anti-corrosifs	48
II.4.	Les détergents.....	48
II.5.	Les améliorants d'indice de viscosité	49
C.	Microencapsulation.....	49
I.	Introduction.....	49
II.	Techniques d'encapsulation.....	50
II.1.	Procédés physico-chimiques.....	51
II.1.1.	Séparation de phase et coacervation.....	51
II.1.2.	Evaporation et extraction du solvant.....	53
II.1.3.	Gélification thermique	54
II.2.	Procédés chimiques	55
II.2.1.	Procédé Sol-Gel.....	55
II.2.2.	Polycondensation interfaciale.....	56
II.2.3.	Polymérisation en milieu dispersé.....	57
II.3.	Procédés technologiques.....	58
II.3.1.	Spray-coating	59
II.3.2.	Spray-drying.....	59
D.	Conclusion	60
Chapitre III: Synthèse, fonctionnalisation de particules de silice en vue de leur incorporation dans un revêtement.....		65
A.	Synthèse des particules de silice.....	65
I.	Choix de la silice.....	65
II.	Particules de silice	66
II.1.	Généralités.....	66
II.2.	Synthèse par voie sol-gel.....	67

II.3.	La silice colloïdale.....	69
II.3.1.	Définitions.....	68
II.3.2.	Synthèse de particules de silice.....	69
II.3.3.	Synthèse par voie microémulsion.....	70
III.	Stabilité des dispersions colloïdales.....	74
III.1.	Interactions de van der Waals.....	74
III.2.	Interactions électrostatiques de double couche.....	75
III.3.	Energie totale d'interaction	79
IV.	Synthèse de silice colloïdale et caractérisations.....	80
IV.1.	Synthèse par voie microémulsion.....	80
IV.1.1.	Protocole de synthèse.....	79
IV.1.2.	Caractérisations.....	81
IV.1.2.1.	Taille et morphologie des particules	82
IV.1.2.2.	Reproductibilité des synthèses de silice.....	83
IV.1.2.3.	Potentiel zêta des particules	85
IV.1.2.4.	Groupement en surface	86
IV.1.2.5.	Rendement de synthèse.....	87
IV.1.2.6.	Dispersion et stabilité d'une suspension de silice	88
IV.1.2.7.	Effet des paramètres de synthèse	90
B.	Fonctionnalisation des particules de silice	92
I.	Surface de la silice	93
I.1.	Groupements silanols	93
I.2.	Réactivité de surface de la silice.....	93
II.	Greffage d'un organosilane à la surface de la silice	94
II.1.	Choix de l'organosilane.....	94
II.2.	Mécanisme de greffage.....	95
II.3.	Protocole.....	96
II.4.	Caractérisations	97
II.4.1.	Taille et morphologie.....	96
II.4.2.	Caractérisation des particules fonctionnalisées.....	96
II.4.2.1.	Analyse par spectroscopie de dispersion d'énergie de rayons X (EDS).....	97
II.4.2.2.	Analyse par spectroscopie infra-rouge	98
II.4.2.3.	Potentiel zêta	99
II.4.2.4.	Taux de greffage.....	100
II.4.2.5.	: Calcul des énergies d'interactions	101
III.	Conclusion	102
C.	Incorporation des particules fonctionnalisées dans un revêtement	102

I.	Synthèse des particules : effet d'échelle	103
II.	Incorporation dans un revêtement.....	105
II.1.	Incorporation dans un top-coat sans cire sans particules	105
II.2.	Incorporation dans une couche de passivation	106
III.	Tests tribologiques	109
III.1.	Coefficient de frottement.....	109
III.2.	Résultats des tests tribologiques.....	111
III.2.1.	Sur les revêtements après dépôt du top-coat.....	110
III.2.2.	Sur les revêtements après passivation.....	110
III.2.2.1.	Bain de passivation EXCBN.....	112
III.2.2.2.	Bain de passivation Lanthane 315.....	113
D.	Conclusion	113
Chapitre IV : Encapsulation de lubrifiants.....		117
<hr/>		
A.	Encapsulation du Polyalphaoléphine (PAO)	117
I.	Choix du PAO.....	117
II.	Nanocapsules de silice contenant le PAO.....	118
II.1.	Produits utilisés	118
II.2.	Systèmes d'agitation et de mélange.....	120
II.3.	Synthèse des nanocapsules	121
II.3.1.	Principe de synthèse.....	120
II.3.2.	Synthèse à partir de l'émulsion PAO/E préparé avec un tensioactif hydrophile : le Tween 80	122
II.3.3.	Synthèse à partir de l'émulsion PAO/E préparé avec un mélange de Span 80 et Tween 80	123
II.3.4.	Caractérisations des capsules et mise en évidence de l'encapsulation du PAO	126
II.4.	Taux de PAO encapsulé	133
II.5.	Conclusion.....	135
III.	Microcapsules de silice contenant le PAO.....	136
III.1.	Principe de synthèse des capsules en milieu acide	136
III.2.	Etude des paramètres de synthèse des microcapsules.....	138
III.3.	Conclusion.....	144
B.	Encapsulation du n-octadécane.....	144
I.	Propriétés du n-octadécane et protocole de synthèse	144
II.	Stabilité de l'émulsion n-octadécane/eau.....	145
III.	Synthèse des capsules	148
III.1.	Voies de synthèse	148
III.2.	Voie 1 : Synthèse des capsules immédiatement après réalisation de l'émulsion.....	149
III.2.1.	Effet de vitesse d'émulsification.....	149

III.2.2.	Effet de la température.....	150
III.2.3.	Synthèse à 35°C avec un initiateur de polymérisation.....	151
III.2.4.	Effet de l'ordre d'introduction du TEOS et modification du pH.....	154
III.2.5.	Conclusion.....	155
III.3.	Voie 2 : Synthèse avec la partie inférieure de l'émulsion	155
III.3.1.	Caractérisation des particules.....	155
III.3.2.	Effet de la vitesse.....	160
III.3.3.	Effet de la température : synthèse à température ambiante.....	163
III.3.4.	Effet de l'ajout d'un initiateur de polymérisation.....	165
III.3.5.	Effet de la concentration en TEOS et du temps d'hydrolyse.....	165
III.3.6.	Effet de la nature du tensioactif.....	167
III.3.7.	Synthèse à 24000 rpm à 35°C.....	168
IV.	Incorporation dans un bain de passivation et tests de coefficient de frottement	169
V.	Conclusion	171
Conclusion générale et perspectives		175
Bibliographie		181
Annexes.....		191
Annexe 1 : Tableau récapitulatif des résultats sur la synthèse de particules de silice et de particules de silice fonctionnalisées.....		191
Annexe 2 : Tableau récapitulatif des résultats de l'encapsulation du PAO (nanocapsules)		192
Annexe 3 : Tableau récapitulatif des résultats de l'encapsulation du PAO (microcapsules).....		193
Annexe 4 : Tableau récapitulatif des résultats de l'encapsulation du n-octadécane (voie 1).....		194
Annexe 5 : Tableau récapitulatif des résultats de l'encapsulation du n-octadécane (voie 2).....		195
Annexe 6 : Tableau récapitulatif des résultats sur les tests tribologiques.....		196
Annexe 7 : Calculs DLVO.....		197

LISTE DES ABREVIATIONS

Liste des abréviations

ATR : réflexion totale atténuée
BSA : albumine sérique bovine
CMC : concentration micellaire critique
CMR : cancérigène mutagène reprotoxique
C.I. : carbone inorganique
C.T. : carbone organique
DLVO : Théorie de Derjaguin, Landau, Verney et Overbeek
DLS : diffusion dynamique de la lumière
DSC : calorimétrie différentielle à balayage
EDS : analyse dispersive en énergie
E/H : émulsion eau dans huile
E/H/E : double émulsion eau dans huile dans eau
FIB : faisceau d'ions focalisés
FTIR : infra-rouge par transformée de Fourier
G : générateur
H/E : émulsion huile dans eau
H/E/H : émulsion huile dans eau dans huile
HLB : balance hydrophile-lipophile
IR : infra-rouge
IRRAS : réflexion spéculaire à angle variable
IRND : infra-rouge non dispersif
IZAC : innovative zinc alloy coating
KBr : bromure de potassium
ME : microémulsion
MEB : microscope électronique à balayage
MO : microscope optique
MSS : matériaux et surfaces structurées

PAO : polyalphaoléphine

PFTS : perfluorooctyltriéthoxysilane

PIT : température d'inversion de phase

PTFE : polytétrafluoroéthylène

REACH : règlement sur l'enregistrement, l'évaluation, l'autorisation et les restrictions des substances chimiques

SDS : dodécyl sulfate de sodium

TEOS : tétraéthoxysilane

TOC : analyse de carbone organique total

TMOS : tétraméthoxysilane

TF : transformée de Fourier

UTINAM : univers, transport, interfaces, nanostructures, atmosphère et environnement, molécules

ZnO : oxyde de zinc

Zn(OH)₂ : hydroxyde de zinc

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les matériaux de taille nanométrique ont subi un essor considérable ces dernières années. Malgré le débat sur les conséquences environnementales des nanotechnologies, ces matériaux sont largement répandus dans notre vie quotidienne, dans de nombreux secteurs, comme l'électronique, le textile, les cosmétiques, la santé et le transport. L'intérêt de l'utilisation de ces nanomatériaux provient du fait que la diminution de leur taille augmente considérablement leur surface spécifique (rapport *surface/masse* important), influençant leurs propriétés. En effet, de plus en plus de nanoparticules sont incorporées dans divers matériaux afin d'améliorer leurs propriétés physiques, chimiques et/ou biologiques. Dans le secteur de l'automobile, ces nanoparticules sont utilisées pour réduire le poids du véhicule, augmenter la résistance aux rayures, augmenter la résistance mécanique des pièces, pour le traitement des gaz dans les pots catalytiques... ou encore pour apporter des propriétés anticorrosion aux petites pièces de fixations métalliques. L'industrie automobile utilise des milliers de pièces, telles que les vis, qui doivent subir des traitements de surface pour leur conférer des propriétés indispensables au bon fonctionnement d'une automobile. En effet, trois traitements sont actuellement appliqués :

- *le zingage*, pour lutter contre la corrosion,
- *la passivation*, pour renforcer le pouvoir anticorrosif et améliorer l'esthétique,
- *la finition*, pour apporter des fonctions de lubrification.

Cette thèse, à caractère industriel, fait partie du projet IZAC (Innovative Zinc Alloy Coating) dont le but est de trouver une alternative aux revêtements anticorrosion des pièces de fixation utilisées dans l'industrie automobile.

Le chapitre I place cette thèse dans son contexte industriel afin de déterminer la problématique, de fixer les objectifs de la thèse et de proposer des stratégies pour les atteindre. Le but de la thèse consiste à incorporer des particules dans le revêtement après traitement de passivation afin d'améliorer ses propriétés de lubrification. Pour cela, deux stratégies ont été envisagées : la synthèse à partir d'émulsions (simple ou double) de particules fonctionnalisées par un organosilane ou de capsules contenant un lubrifiant. Un bref rappel sur les trois traitements de surface appliqués actuellement sur les pièces mécaniques est également présenté.

Une description sur la nature et les propriétés des différentes émulsions, des différents tensioactifs, des lubrifiants et des différents procédés susceptibles d'être utilisés dans cette étude est donnée dans le chapitre II.

Le chapitre III est consacré à l'une des deux stratégies que nous avons proposées. En effet, dans un premier temps, nous présenterons notre étude sur la synthèse et les caractérisations des nanoparticules de silice. Dans un second temps, nous utiliserons ces nanoparticules synthétisées pour une fonctionnalisation de la surface par un organosilane afin d'obtenir des propriétés lubrifiantes. Ces particules fonctionnalisées seront ensuite incorporées dans un bain de traitement, puis codéposées sur des vis zinguées afin de mesurer le coefficient de frottement et de vérifier si les valeurs obtenues respectent les normes requises par l'industrie automobile.

La deuxième stratégie de cette thèse à savoir l'encapsulation d'un lubrifiant par la silice est détaillée dans le chapitre IV. Dans un premier temps, nous présenterons les résultats d'encapsulation d'un premier lubrifiant qui est le polyalphaoléphine (PAO). Ensuite nous dresserons les résultats d'encapsulation d'un second lubrifiant à changement de phase qui se situe aux alentours de 28°C (n-octadécane). Enfin nous présenterons les résultats de coefficient de frottement obtenus en incorporant les capsules dans une couche de passivation et codéposées sur des vis zinguées.

CHAPITRE I

CONTEXTE INDUSTRIEL ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Chapitre I : Contexte industriel et techniques

de caractérisation

Ce premier chapitre donne une vue générale sur le contexte industriel et les différentes techniques de caractérisation utilisées durant la thèse. Il se divise en trois parties. La première partie décrit brièvement d'une part les différents traitements de surface actuels appliqués aux pièces métalliques utilisées dans le secteur du transport et d'autre part la nouvelle réglementation qui vise à interdire l'utilisation de certaines substances chimiques dans les bains de traitement. Une deuxième partie définit les objectifs de la thèse et donne les stratégies à mettre en œuvre pour essayer de les atteindre. La troisième partie décrit les différentes techniques de caractérisation utilisées lors de cette thèse.

A. Traitements de surface

Afin d'améliorer une ou plusieurs caractéristiques physiques, chimiques ou électriques, les matériaux qu'ils soient de nature métallique ou non (plastique, céramique...), doivent subir des traitements de surface. Ils interviennent dans les secteurs de l'automobile, de l'aérospatiale, de la bijouterie, de l'horlogerie, de l'électronique ou de la quincaillerie. Les traitements d'aspect, d'anti-usure, d'anticorrosion ou de lubrification représentent une part importante de la production industrielle. Parmi ces différents traitements et malgré les progrès scientifiques et technologiques obtenus au cours de ces dernières décennies, la corrosion reste un problème majeur pour les industriels. Selon la norme NF EN ISO 8044 d'avril 2000 sur la corrosion des métaux et alliages, c'est un « processus physico-chimique qui se déroule à l'interface entre un milieu et un matériau, le plus souvent un métal ». Les dommages causés par la corrosion sont d'une importance primordiale et touchent de nombreux domaines. Des tonnes d'acier sont ainsi transformées chaque année en oxyde de fer. Dans l'industrie du transport, les pièces subissent actuellement trois traitements afin de faire face à la corrosion mais également pour acquérir d'autres propriétés (d'aspect, de lubrification...).

I. Traitement électrolytique: électro-zingage

Sur le marché du transport (automobile, aéronautique, ferroviaire...) les petites pièces de fixations mécaniques sont devenues des éléments incontournables. Actuellement,

les revêtements zinc-nickel sont utilisés pour traiter ces pièces mécaniques. En effet, le zinc reste le métal le plus utilisé pour la protection de l'acier, malgré le fait qu'en milieu humide il réagit pour former des oxydes et des hydroxydes de zinc (ZnO et Zn(OH)_2). Ces produits de corrosion forment ce qu'on appelle la « rouille blanche ». Le procédé utilisé pour revêtir un substrat par une couche de zinc métallique est l'électro-zingage. Ce procédé électrochimique permet d'obtenir des couches de zinc d'épaisseur de 10 à 20 μm . La Figure 1 représente le schéma simplifié d'une cellule à électrolyse.

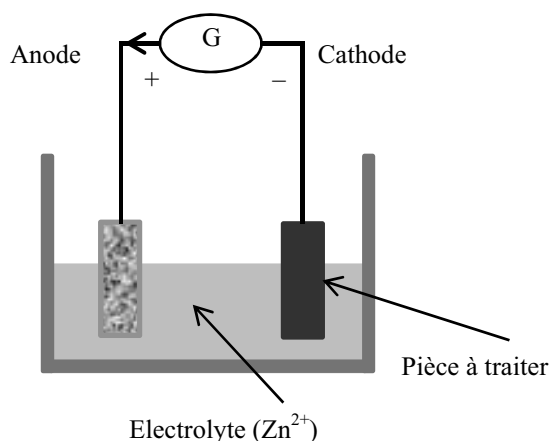


Figure 1 : Schéma d'une cellule à électrolyse.

A la surface de la pièce à traiter (cathode) les cations Zn^{2+} se réduisent en zinc métallique.

II. Traitement supplémentaire contre la corrosion : couche de conversion

Afin d'améliorer davantage la tenue en corrosion et l'esthétique final de ces pièces métalliques zinguées, une couche de conversion telle que la chromatisation est appliquée (traitement de conversion, appelé aussi traitement de passivation). Le pouvoir inhibiteur des sels de chrome est connu depuis 1924. Pendant plus de 60 ans, les couches de conversion à base de chrome (VI) seront utilisées [1]. Mais les nombreuses évolutions réglementaires et environnementales conduisent à la suppression de l'utilisation de certaines substances chimiques dans l'industrie. Entrée en vigueur le 1^{er} juin 2007, la réglementation européenne REACH vise à améliorer l'ancien cadre réglementaire de l'union européenne sur l'utilisation des produits chimiques. Ses principaux objectifs sont d'assurer la protection de la santé humaine et de l'environnement. Cette réglementation porte sur l'enregistrement, l'évaluation, l'autorisation et les restrictions des produits chimiques. Depuis le 1^{er} juillet 2007, l'usage du chrome (VI) dans les revêtements utilisés dans les véhicules est interdit par décret n° 2003-

727 du 1^{er} Aout 2003 et l'arrêté du 24 décembre 2004, en application de la directive européenne 2000/53/CE. Trouver un agent ayant les mêmes performances que le chrome (VI) est devenu une nécessité. De nos jours, le chrome (III) est utilisé en remplacement du chrome (VI). Ces couches de conversion, appelées aussi couches de passivation, contenant du chrome (III), sont donc devenues un moyen efficace de protection des pièces métalliques contre la corrosion. Lors de l'immersion d'une pièce zinguée dans le bain de passivation, l'oxydation du zinc en milieu acide en présence des cations chrome (III), conduit à une augmentation du pH et à la formation de précipités d'hydroxyde, d'oxydes de chrome et de zinc. Mais l'utilisation du chrome trivalent risque également d'être concernée par la réglementation REACH. En effet, depuis le 1^{er} juin 2009, dans le cadre de la directive européenne 2008/53/CE, diverses substances utilisées dans les revêtements de pièces mécaniques de fixation risquent de devenir des substances classées CMR (Cancérigène, Mutagènes, Reprotoxiques). C'est le cas par exemple du sulfate de zinc utilisé dans le dépôt d'alliage zinc-nickel et le nitrate de cobalt utilisé dans les conversions sur zinc et zinc allié.

III. Traitement de finition : top-coat

Les pièces métalliques subissent donc des traitements électrolytiques suivi des traitements de conversion afin d'acquérir des propriétés anticorrosion mais aussi de décoration et de lubrification. En effet, pour diminuer, voir empêcher, le grippage de ces pièces et améliorer leur montage et démontage, la surface de ces pièces doit également posséder des propriétés d'autolubrification. Ces propriétés doivent garantir un coefficient de friction acceptable et sont apportées par une couche de finition organo-minérale appelée le « top-coat ». En effet, le coefficient de frottement (voir partie C.III.1, Chapitre III) est le paramètre fonctionnel et caractéristique d'un assemblage vissé. Selon la norme NF EN ISO 16047 portant sur les éléments de fixation et les essais couple/tension, les limites de ce coefficient requis pour l'industrie automobile sont de 0,18 pour la limite haute et 0,12 pour la limite basse. Ces essais sont décrits au chapitre III. Le top-coat comporte un élément liant organique (type acrylique ou polyuréthane), de la silice colloïdale qui renforce les propriétés anticorrosion et des cires (polyéthylène, polytétrafluoroéthylène) qui confèrent à la couche des propriétés de lubrification définies.

IV. Coût des traitements de surface

Une pièce en acier doit donc être revêtue de trois couches (un revêtement zingué, une couche de conversion au chrome (III) et une couche de finition organo-minérale (top-coat) afin de posséder des caractéristiques fonctionnelles (anticorrosion, autolubrifiée, thermiquement résistive...) et décoratives. Concernant les petites pièces mécaniques, le système de protection anticorrosion doit avoir une épaisseur limitée à 15 μm pour l'assemblage des éléments filetés (Figure 2). Ces différents traitements, qui nécessitent plusieurs opérations, sont coûteux pour les industriels. En réduisant le nombre d'opérations, il est possible de réaliser une économie importante. En effet, après les étapes de traitements électrolytiques et de passivation, les industriels doivent changer de lignes d'opération pour réaliser les traitements de finition (top-coat). Les pièces se trouvant dans des tonneaux sont déversés dans des paniers après les traitements de conversion. Elles sont ensuite immergées dans la solution de finition, puis centrifugées et séchées. La répartition de la solution sur les pièces est alors plus ou moins régulière, ce qui peut entraîner des accumulations de produits en fond de filet et ainsi rendre les assemblages difficiles.

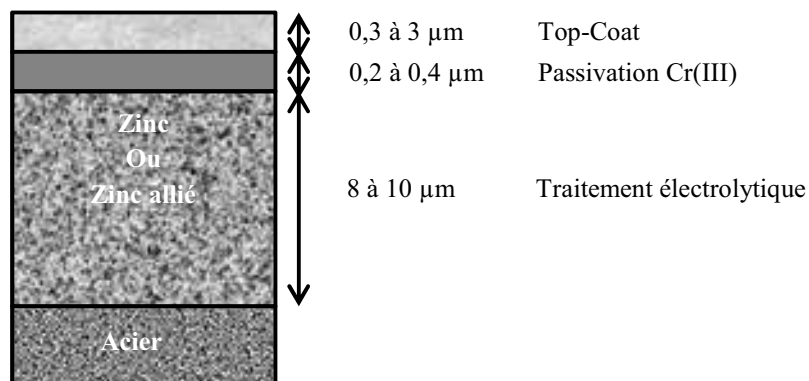


Figure 2 : Système de traitement actuel des aciers.

B. Objectifs de la thèse

Face aux coûts importants qu'engendrent les traitements de surface et surtout le traitement de finition (top-coat), il serait donc intéressant d'apporter directement la fonction lubrifiante à la couche de conversion et ainsi supprimer le traitement de finition. En effet, introduire un élément de lubrification et renforcer le pouvoir protecteur par l'ajout d'agents inhibiteurs de corrosion permettra d'assurer la fonctionnalité de la pièce en une seule étape de traitement après le traitement de zingage.

I. Objectifs

Dans le cadre du projet IZAC, les objectifs principaux de la thèse sont de synthétiser des particules, puis de les incorporer dans une couche de conversion acide ($\text{pH} \approx 2$) en présence de sels de chrome et de nitrates et enfin de les codéposer en quantité suffisante en vue de garantir le caractère lubrifiant de la couche. Les capsules incorporées dans le revêtement doivent être suffisamment nombreuses et de taille compatible avec l'épaisseur de la couche de passivation (Figure 3).

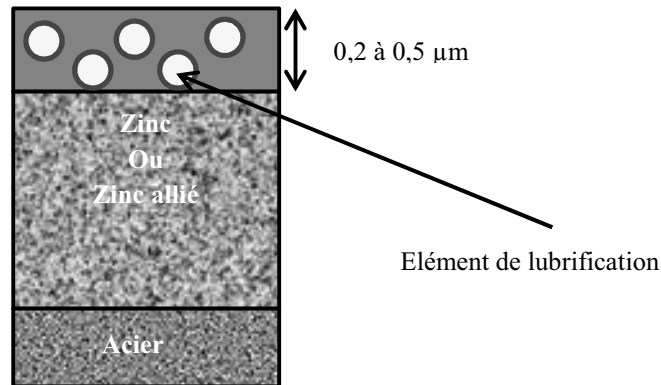


Figure 3: Traitements de surface envisagés.

II. Stratégies

Afin d'atteindre ces objectifs, deux stratégies ont été utilisées : la fonctionnalisation de particules solides (Figure 4 a) et l'encapsulation d'un lubrifiant (Figure 4 b).

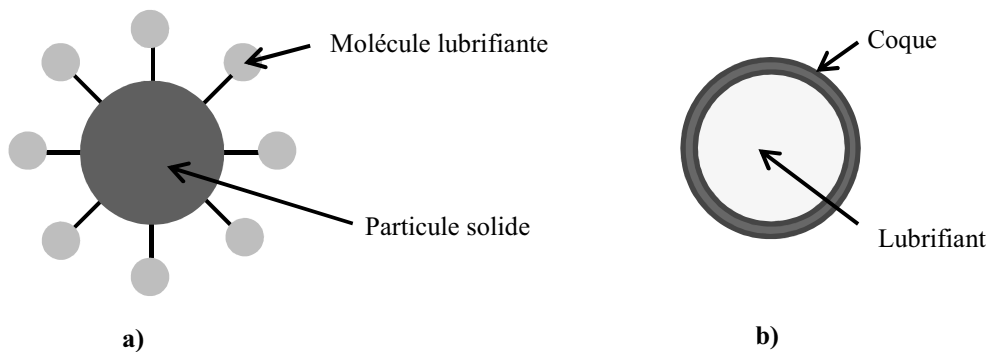


Figure 4 : Schéma de fonctionnalisation d'une particule solide a) et d'encapsulation d'un lubrifiant b).

II.1. Fonctionnalisation de particules solides

La silice colloïdale est déjà utilisée par les industriels, dans les bains de conversion. La première stratégie est de synthétiser des particules de silice de taille contrôlée et de les fonctionnaliser par des molécules ayant des propriétés lubrifiantes puis de les incorporer dans

la couche de conversion et de les codéposer sur des vis métalliques afin de mesurer le coefficient de frottement.

II.2. Encapsulation d'un lubrifiant

Compte-tenu de l'incompatibilité des lubrifiants avec le milieu de conversion, la deuxième stratégie est de les protéger en les encapsulant avec un matériau tel que la silice dont la coquille est suffisamment résistante au milieu de conversion. Il est donc intéressant de synthétiser des capsules de silice de taille contrôlée contenant un lubrifiant puis de les incorporer dans la couche de conversion et de les codéposer sur des vis métalliques. Au moment du serrage de la vis, des capsules contenues dans le revêtement peuvent éclater en libérant le lubrifiant.

C. Techniques de caractérisation

Différentes techniques ont été utilisées afin de caractériser les particules obtenues (morphologie, taille, potentiel zêta, taux de lubrifiant incorporé, taux de fonctionnalisation). Ces techniques décrites ci-après sont la microscopie optique (MO), la microscopie électronique à balayage (MEB), le faisceau d'ions focalisées (FIB), la diffusion dynamique de la lumière (DLS), la spectroscopie à infra-rouge par transformée de Fourier (FTIR), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et l'analyse du carbone organique total (TOC).

I. Microscopie optique classique

La microscopie optique a été utilisée pour caractériser la taille et la polydispersité de certaines émulsions. Elle a également permis de voir la morphologie des particules synthétisées. L'appareil utilisé est un microscope de marque Olympus BH2-UMA, muni de cinq objectifs allant de grossissement $\times 5$ à $\times 100$. La lame de verre est fixée sur un porte substrat horizontal. Les images sont réalisées à la fois en mode réflexion et en mode transmission. La capture d'image est réalisée par l'intermédiaire d'un appareil photo.

II. Microscopie électronique à balayage

Après synthèse, lavage et séchage, les particules obtenues sont observées au moyen d'un microscope électronique à balayage (MEB) afin de déterminer leur taille et d'observer leur morphologie. Cependant, cette observation ne permet pas de déterminer si les agrégats observés ont été formés en solution après les étapes de lavage-centrifugation ou au moment

du séchage. Afin de lever cette incertitude, les tailles des particules ont également été mesurées par diffusion dynamique de lumière après leur synthèse.

Deux types de MEB ont été utilisés : un MEB de chez JEOL GSM 5600 et un MEB environnemental FEI QUANTA 450W couplé EDS EDAX APEX 2i afin de pouvoir effectuer des analyses élémentaires.

Un MEB (Figure 5) est essentiellement composé :

- d'un canon à électrons qui envoie les électrons dans une colonne électronique,
- d'une colonne électronique qui produit une sonde électronique fine sur l'échantillon,
- d'une chambre contenant une platine porte-objet permettant de déplacer l'objet dans les 3 directions,
- de détecteurs d'électrons permettant de capter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon,
- d'un système de pompe à vide pour faire le vide afin d'éviter l'augmentation du bruit de fond par élargissement du faisceau d'électrons.

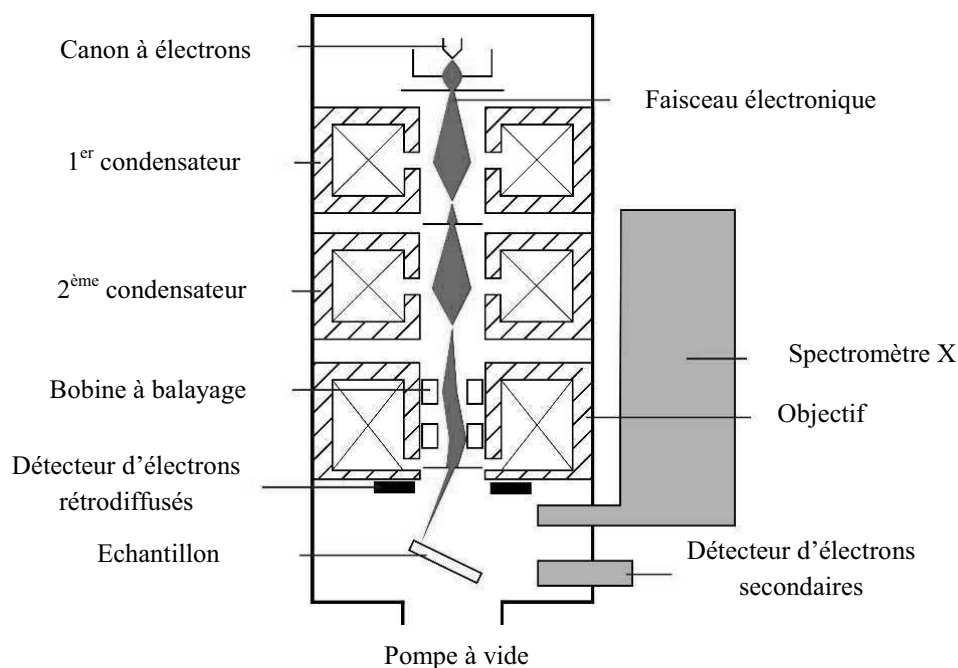


Figure 5: Schéma d'un MEB.

Le MEB a la particularité d'offrir une grande profondeur de champ allant jusqu'à plusieurs centaines de microns, ce qui est un grand avantage pour l'observation de la morphologie de la surface des matériaux. Cependant, il souffre également d'un certain nombre d'inconvénients :

- la mise sous vide de l'échantillon,

- l'échantillon doit être conducteur ou rendu conducteur par dépôt d'une couche mince d'or de 10 à 30 nm d'épaisseur en général afin d'éviter l'accumulation des charges électriques qui risque de créer des champs parasites et de perturber l'image,
- la majeure partie de l'énergie primaire du faisceau est dissipée sous forme de chaleur dans l'échantillon, ce qui peut entraîner une dégradation ou une fusion locale. Il faut donc s'assurer que l'échantillon soit de nature à supporter le bombardement électronique souvent intense dans le vide.

III. Faisceau d'ions focalisés

Les capsules synthétisées ont été érodées par la technique FIB (Focused Ion Beam), ou faisceau d'ions focalisés afin de confirmer qu'une coque a bien été formée. Pour cela l'instrument Dual Beam SEM-FIB FEI HELIOS 600 a été utilisé. Le FIB est constitué d'une colonne ionique qui est montée dans un MEB. Ainsi l'échantillon est d'une part bombardé par un faisceau d'ions de gallium, d'énergie comprise entre 1,5 et 30 kV, qui va permettre de l'éroder et d'autre part une image MEB est réalisée pour contrôler l'usinage. La taille du faisceau est environ de 20 nm. En général, afin que la surface à éroder soit protégée par un film, l'appareil contient également une source d'évaporation métallique (platine).

IV. Diffusion dynamique de lumière

Afin d'estimer le diamètre hydrodynamique des gouttelettes d'huile (après émulsification) et des particules en suspension (après l'étape de lavage), la technique de diffusion dynamique de la lumière a été utilisée.

IV.1. Principe

La diffusion dynamique de la lumière (DDL ou DLS pour Dynamic Light Scattering) est une technique permettant de mesurer la taille de particules dont le diamètre varie de 2 nm à 1 µm environ. Cette méthode repose sur le principe de diffusion de la lumière par des particules colloïdales soumises à des mouvements thermiques aléatoires (mouvement Brownien).

Quand le faisceau de lumière passe au travers d'une dispersion colloïdale, les particules ou gouttelettes diffusent une partie de cette lumière dans toutes les directions. Les ondes émises par les particules interfèrent et le profil moyen de diffusion (moyenne

temporelle) en fonction de l'angle d'observation dépend de nombreux facteurs tels que la taille des particules, leurs concentrations et leurs interactions.

Si la lumière incidente est cohérente et monochromatique (cas d'un laser), alors il est possible d'observer les fluctuations dans le temps de l'intensité de la lumière diffusée en utilisant un détecteur tel qu'un photomultiplicateur. Ces fluctuations, dues au mouvement Brownien des particules, rendent compte du coefficient de diffusion des particules à partir duquel il est possible de calculer leur diamètre à l'aide de l'équation de Stokes-Einstein :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad I.1$$

avec

- D : le coefficient de diffusion,
- k_B : la constante de Boltzmann,
- T : la température,
- η : la viscosité de la solution
- r : le rayon des gouttelettes ou des particules.

IV.2. Appareil

Les mesures de taille ont été effectuées par diffusion dynamique de lumière au moyen d'un Zetasizer 3000 HSA (Malvern Instrument). L'angle de détection est situé à $\theta=90^\circ$ par rapport à la direction incidente. A partir des fluctuations d'intensité, l'appareil calcule la fonction d'auto-corrélation $C(\tau)$ qui représente le degré de « ressemblance » des signaux séparés par un intervalle de temps τ ($C(\tau) \rightarrow 1$ quand $\tau \rightarrow 0$ et $C(\tau) = 0$ quand $\tau \rightarrow \infty$). Pour une suspension monodisperse, la décroissance de $C(\tau)$ est exponentielle avec une constante de temps τ_c telle que :

$$\tau_c = \frac{1}{2Dq^2} \quad I.2$$

où q est le vecteur d'onde défini par :

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin \frac{\theta}{2} \quad I.3$$

Dans cette expression, n est l'indice de réfraction moyen du milieu, λ_0 est la longueur d'onde du rayon incident dans le vide.

Si la suspension est polydisperse alors la fonction $C(\tau)$ peut être considérée comme une somme d'exponentielles représentant la contribution de chaque population de taille

différente. Différents algorithmes permettent de déconvoluer le signal et de calculer la distribution moyenne en taille et l'indice de polydispersité.

Pour effectuer les mesures, il est donc nécessaire de connaître l'indice de réfraction des particules, la viscosité du milieu et de réguler la température.

IV.3. Limitations de la technique

Cette technique possède des limitations dues à la préparation de l'échantillon. La mesure n'est pas possible si le milieu continu de l'échantillon est opaque ou très absorbant à la longueur d'onde du laser de l'appareil. En effet, peu de lumière est diffusée par les particules et donc très peu de photons atteignent le détecteur. La mesure est faussée si la concentration en particules dans le milieu est très grande. Dans ce cas, la lumière peut être diffusée par plusieurs particules avant d'atteindre le détecteur.

IV.4. Détermination du potentiel zêta

Le zetasizer 3000HSA de Malvern a également permis de déterminer le potentiel zêta des particules en solution à différents pH. Ce potentiel représente la charge effective qu'acquiert la particule en solution et sa mesure permet de prévoir les interactions entre les particules et constitue un bon indicateur de leur stabilité vis-à-vis de l'agrégation (voir chapitre III).

Expérimentalement, la valeur du potentiel zêta est obtenue indirectement à partir de la mesure de la mobilité électrophorétique μ_E ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$) de particules chargées soumises à l'action d'un champ électrique. Un laser He-Ne ($\lambda = 633 \text{ nm}$) à effet Doppler éclaire les particules en mouvement et génère des franges d'interférences dans la cellule de mesure. L'analyse de ces franges permet alors de remonter à la vitesse électrophorétique des particules μ_E qui correspond au rapport de la vitesse V_P ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) de la particule sur la valeur du champ électrique E ($\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$) appliqué.

$$\mu_E = \frac{V_P}{E} \quad I.4$$

La mobilité électrophorétique est reliée au potentiel zêta par l'équation de Henry :

$$\mu_E = \frac{2\varepsilon\zeta}{3\eta} f(Kr_P) \quad I.5$$

avec

- ε ($\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$) et η ($\text{Pa} \cdot \text{s}$) qui sont des valeurs locales de permittivité et de viscosité du milieu,

- Kr_p est le produit du rayon de la particule r_p (m) et de la constante de Debye-Hückel K (m^{-1}).

Le rapport $1/K$ correspond à l'épaisseur de la couche diffuse.

Si l'épaisseur de la couche diffuse est grande devant la taille de la particule alors Kr_p est très inférieur à 1 et dans ce cas la valeur de la fonction de Henry est proche de 1 et l'équation reliant le potentiel zêta et la mobilité électrophorétique est alors définie par la loi de Hückel [2]:

$$\mu_E = \frac{2\varepsilon\zeta}{3\eta} \quad I.6$$

Si l'épaisseur de la couche diffuse est petite devant la taille de la particule, alors Kr_p est très supérieur à 1 et dans ce cas la valeur de la fonction de Henry est proche de 1,5 et l'équation reliant le potentiel zêta et la mobilité électrophorétique est définie par la loi de Smoluchowski [3]:

$$\mu_E = \frac{\varepsilon\zeta}{\eta} \quad I.7$$

Les équations de Hückel et Smoluchowski, reliant μ_E et ζ de manière linéaire, ne sont valables que lorsque la mobilité électrophorétique est relativement faible.

V. Spectroscopie infra-rouge par transformée de Fourier

La spectroscopie infra-rouge par transformée de Fourier, montée en réflexion totale atténuée (IR-ATR) a permis de déterminer la composition des échantillons obtenus après synthèse et séchage. L'appareil utilisé est un spectromètre Bruker Vertex 70, qui permet de détecter les bandes vibrationnelles caractéristiques de la silice, ainsi que celles des lubrifiants utilisés pour l'encapsulation et celles des silanes utilisés pour la fonctionnalisation des particules de silice.

V.1. Principe

En spectrométrie infrarouge, un échantillon est soumis à une radiation comprise entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} (énergie de vibration d'une molécule). Lorsque la fréquence de cette radiation incidente est voisine de la fréquence de résonance de la molécule à analyser, il y a absorption de l'énergie lumineuse. Une diminution de l'énergie transmise ou réfléchie sera observée. L'ensemble des bandes d'absorption est caractéristique du matériau étudié. Un modèle simple de type oscillateur harmonique permet de rendre compte des vibrations

observées dans l'infrarouge. La fréquence propre de vibration d'élongation du système ν_0 dépend de la constante de raideur k de la liaison et de la masse réduite μ :

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad I.8$$

où encore en introduisant le nombre d'onde :

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu_0}{c} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad I.9$$

L'équation (I.12) montre que, plus la constante de force interne d'une liaison est importante et plus la vibration correspondante est déplacée vers les grands nombres d'onde. Dans le cas où la constante de force interne d'une vibration est affaiblie, du fait d'interactions intermoléculaires (par exemple dans le cas d'une liaison hydrogène), le déplacement de la vibration intermoléculaire correspondante se fait vers les petits nombres d'onde, c'est-à-dire vers des fréquences plus faibles. La dépendance de la fréquence avec les constantes des forces de liaisons intramoléculaires fait de cette spectroscopie une technique de reconnaissance moléculaire particulièrement puissante et facile à mettre en œuvre.

Le schéma de principe est présenté sur la Figure 6.

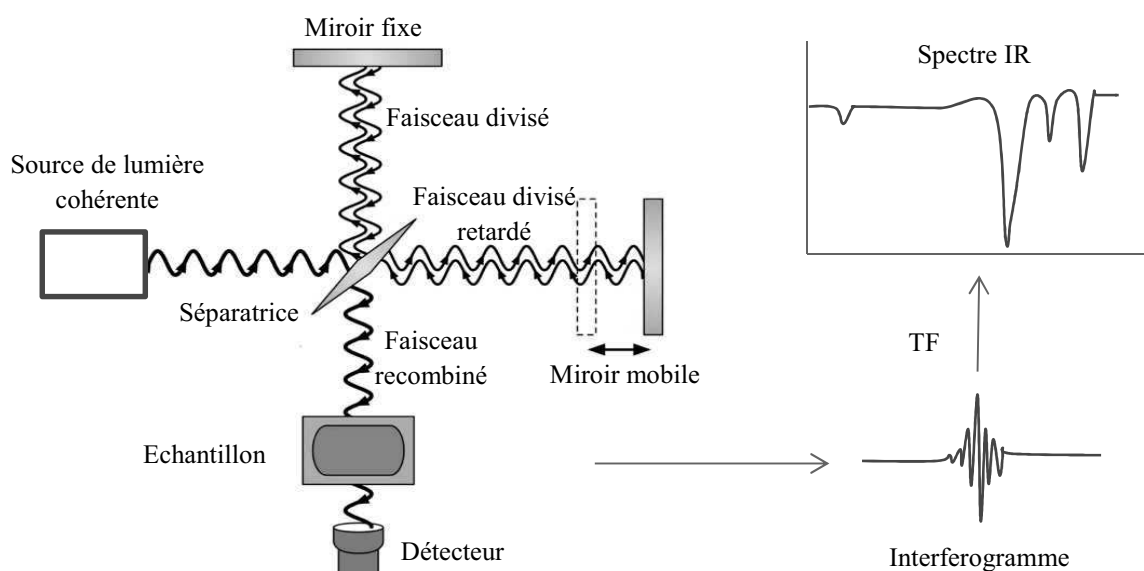


Figure 6: Schéma d'un spectromètre infra-rouge à transformée de Fourier.

Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde à une fréquence différente. Le faisceau arrive sur la séparatrice qui le divise en deux. Une partie est dirigée vers le miroir fixe et le

reste passe à travers la séparatrice vers le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences constructives ou destructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est réfléchi vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur qui le transforme en signal électrique. Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme : signature de l'intensité en fonction de la position du miroir (somme de toutes les fréquences du faisceau). Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier (TF).

V.2. Applications

Cette méthode est simple à mettre en œuvre. Elle permet d'analyser presque tous les types de matériaux :

- Montage en transmission :
 - poudre dispersée dans une pastille de KBr
 - liquide dans cellule transparente en IR
 - plaquette transparente en IR
- Montage en ATR (réflexion totale atténuée) :
 - plaquette non transparente en IR (couche déposée sur substrat)
 - liquide
- Montage en IRRAS (réflexion spéculaire à angle variable) :
 - plaquette non transparente en IR (couche déposée sur substrat)

V.3. La réflexion totale atténuée

Cette méthode permet d'analyser aussi bien les matériaux transparents qu'opaques et ne nécessite pas de mise en forme particulière.

Le principe est l'utilisation d'un cristal (appelé guide d'onde), dans notre cas du diamant, dont l'indice de réfraction n_1 est supérieur à celui du milieu étudié n_2 (Figure 7).

Le cristal doit être dans une configuration où la réflexion est totale, c'est-à-dire que l'angle θ du faisceau doit être supérieur à un angle critique θ_c qui dépend des parties réelles de l'indice de réfraction n_1 et n_2 . Il est défini par la relation suivante :

$$\theta_c = \sin^{-1}\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \quad I. 10$$

Pour réaliser une analyse, l'échantillon est déposé sur la surface du cristal. Une pression est exercée sur l'échantillon pour avoir un bon contact optique. L'intensité du signal

dépend de la nature de l'interface cristal ATR/échantillon (contact optique, profondeur sondée). La profondeur de pénétration du faisceau dans l'échantillon d_p dépend de la longueur d'onde λ du faisceau incident, de l'angle θ et des indices de réfraction n_1 et n_2 . d_p est donné par la relation suivante :

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \left(\sin^2 \theta - \left(\frac{n_2}{n_1} \right)^2 \right)^{1/2}} \quad I.11$$

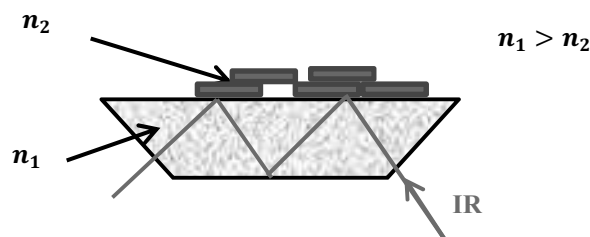


Figure 7: Schéma de principe de la réflexion totale atténuée.

VI. Calorimétrie différentielle à balayage

Après chaque synthèse et l'obtention d'une poudre, un échantillon est prélevé et analysé par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), en utilisant l'appareil de marque Mettler DSC1-STAR^e, afin de contrôler la présence du lubrifiant dans les capsules et de déterminer le taux d'encapsulation.

VI.1. Principe

Lorsqu'un corps est soumis à une variation de température, il change d'état et ce changement d'état provoque une variation d'enthalpie qui peut être mesurée par la DSC. Dans cette technique, deux creusets sont utilisés : l'un contient l'échantillon à étudier et l'autre est vide et sert de témoin. La différence de température, qui apparaît entre les creusets, au cours du réchauffement ou du refroidissement, permet de mettre en évidence ces changements.

Après avoir pesé l'échantillon, les creusets en aluminium sont mis en place et l'appareil est programmé de manière à obtenir une vitesse donnée de chauffage et de refroidissement (Figure 8). Une sonde de platine permet de contrôler et d'enregistrer l'évolution de la température dans l'appareil. Des thermocouples placés sous le creuset permettent ainsi de définir les variations de température entre le creuset témoin et celui des échantillons.

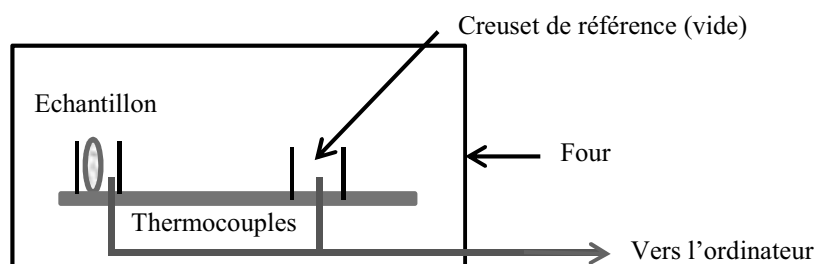


Figure 8 : Schéma du système de calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

VI.2. Intérêt de la DSC

La DSC est une technique d'analyse utilisée pour mettre en évidence les changements d'états suivants : fusion, évaporation, transition vitreuse, cristallisation.

Sur la Figure 9, un exemple de courbe DSC représente le flux de chaleur par gramme de matière en fonction de la température.

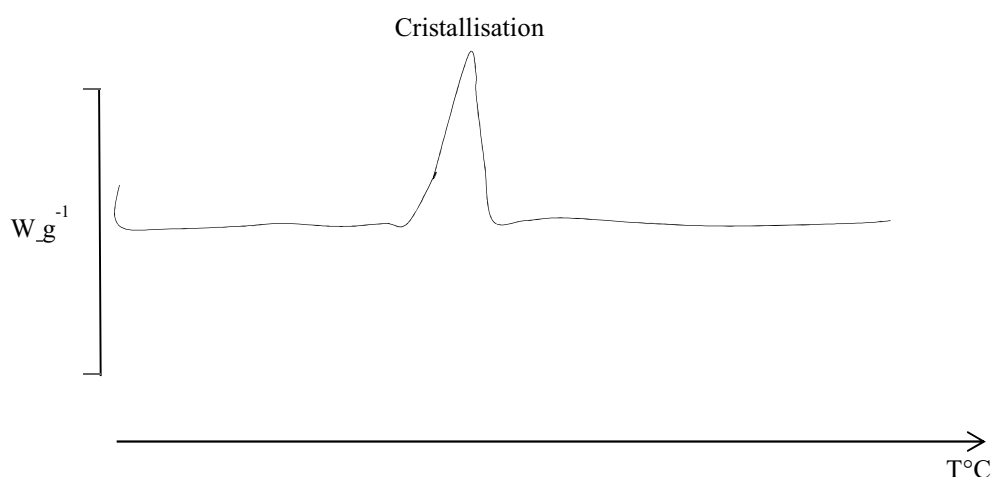


Figure 9 : Exemple de courbe DSC (flux de chaleur par gramme de matière en fonction de la température).

Afin de mettre en valeur les échanges thermiques au cours du refroidissement par rapport à ceux observés pendant la montée en température, le flux de chaleur peut également être représenté en fonction du temps (Figure 10).

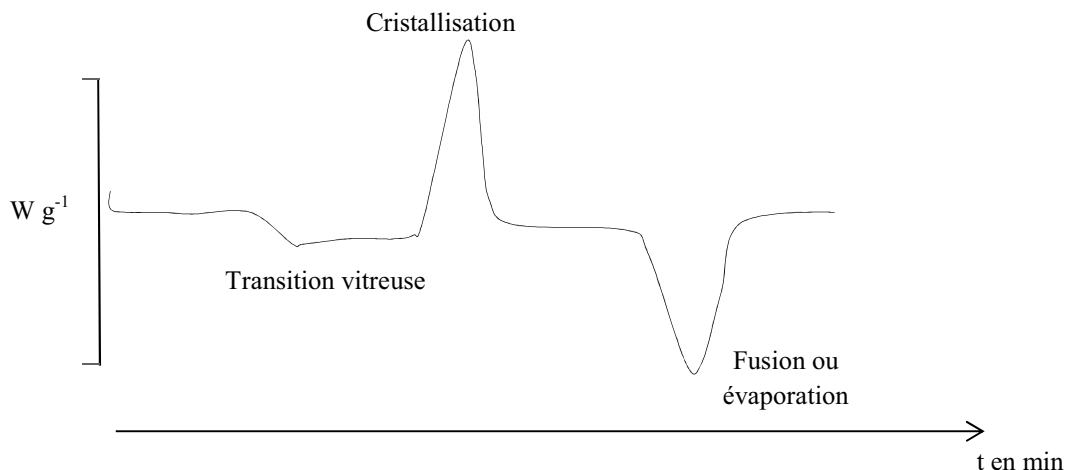


Figure 10 : Exemple de courbe DSC (flux de chaleur par gramme de matière en fonction du temps).

VII. Analyse du carbone organique total

Afin de rechercher des traces de résidus de synthèse dans les échantillons après synthèse et lavages, l'analyse de carbone organique a été utilisée. Cette technique a également permis de vérifier si du lubrifiant avait été encapsulé lors de la synthèse, ce qui se traduit par une certaine teneur en carbone organique. L'appareil utilisé est de marque Shimadzu COT 5050 (Figure 11).

Le principe de cette analyse repose sur l'oxydation à haute température (680°C), en présence d'un catalyseur, du carbone organique total dissous et de la détection du CO₂ ainsi formé et entraîné par le gaz vecteur (air ou O₂) vers le détecteur infra-rouge non dispersif.

L'analyse est donc faite en cinq étapes :

- 1^{ère} étape : l'échantillon est prélevé par une micro-seringue automatique puis introduit via une vanne quatre voies dans un tube en quartz rempli de catalyseur de platine et placé à l'intérieur d'un four placé à 680°C.
- 2^{ème} étape : le dioxyde de carbone issu de la combustion combiné au carbone inorganique présent initialement dans l'échantillon est alors entraîné par le gaz vecteur (air ou O₂) puis transféré à l'aide de ce même gaz vers le détecteur infra-rouge (IRND ou infra-rouge non dispersif) via le réacteur C.T. (carbone total), un système d'assèchement, un piège à chlorure et un filtre à poussières montés en série. La réponse du détecteur est visualisée sous la forme d'un pic dont la surface est proportionnelle à la concentration en carbone total de l'échantillon.

- 3^{ème} étape : Pendant que l'analyse du C.T.(carbone organique) se termine, une deuxième prise d'essai de l'échantillon est prélevée et envoyée directement dans le réacteur C.I. (carbone inorganique) contenant de l'acide phosphorique en excès.
- 4^{ème} étape : le carbone inorganique est alors transformé en CO₂ qui est envoyé vers le détecteur IRND après assèchement. Le détecteur intègre l'aire sous pic qui est proportionnelle à la concentration en carbone inorganique de l'échantillon.
- 5^{ème} étape : le logiciel de commande calcule alors la concentration en carbone organique total (COT)

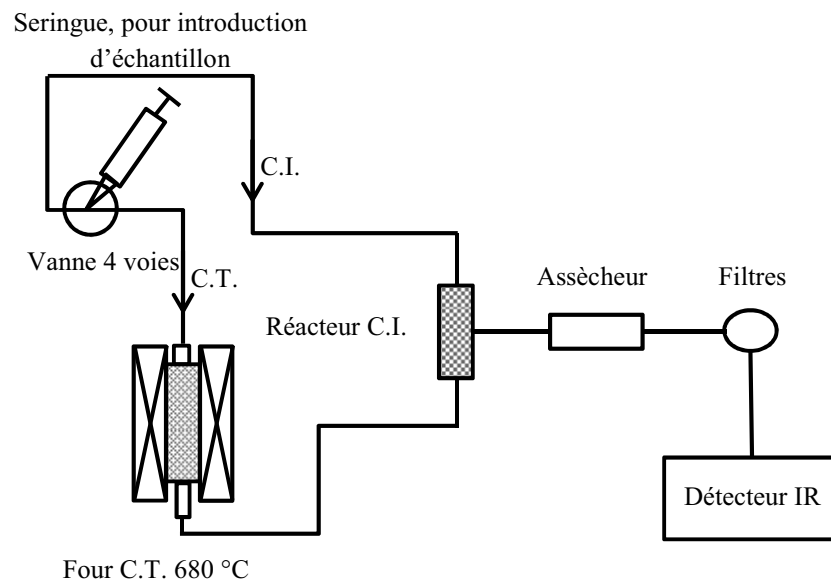


Figure 11: Schéma de montage simplifié de l'analyse de carbone organique total.

D. Conclusion

Dans l'industrie automobile, les petites pièces mécaniques telles que les vis sont indispensables pour l'assemblage des différents éléments d'une voiture, permettant ainsi son bon fonctionnement. Afin de lutter contre la corrosion et d'acquérir des propriétés supplémentaires (décorative, lubrifiante...), ces pièces passent par trois étapes de traitement (électrolytique, conversion et finition). La dernière étape dont la fonction (outre de renforcer le pouvoir anticorrosion) est d'apporter la lubrification, a un coût très important pour les industriels. En apportant la propriété lubrifiante à la couche de conversion, le nombre d'étape sera réduit, permettant ainsi d'effectuer une économie importante. Les objectifs principaux de la thèse sont d'incorporer un lubrifiant dans une couche de conversion acide et de les codéposer sur des vis zinguées en quantité suffisante afin de garantir le caractère lubrifiant de cette couche. La première stratégie est de synthétiser des particules de silice de taille

contrôlée, de les fonctionnaliser par des molécules ayant des propriétés lubrifiantes, de les incorporer dans une couche de conversion, de les codéposer sur des vis zinguées et de contrôler la lubrification en effectuant des tests tribologiques. La deuxième stratégie est de synthétiser des capsules de silice de taille contrôlée contenant un lubrifiant, de les incorporer dans une couche de conversion afin de traiter des vis zinguées et de vérifier leur caractère lubrifiant en effectuant des tests tribologiques. Afin de caractériser ces différentes synthèses, différentes techniques (microscope électronique à balayage, la calorimétrie différentielle à balayage...) sont utilisées.

CHAPITRE II

EMULSIONS, LUBRIFIANTS

ET PROCEDES

Chapitre II : Emulsions, lubrifiants et procédés

Le chapitre II se compose de trois parties. La première partie donne une vue d'ensemble sur les différents types d'émulsions. Les tensioactifs utilisés pour obtenir ces émulsions sont définis et leurs propriétés sont citées. La deuxième partie dresse d'un point de vue général les différents lubrifiants et leurs propriétés. Enfin, la dernière partie donne une description des différentes techniques d'encapsulation.

A. Emulsions

D'après Poré [4], une émulsion est un système constitué par un liquide se trouvant dispersé sous la forme de gouttelettes dans un autre liquide, les deux liquides considérés étant insolubles ou très peu solubles l'un dans l'autre. Afin d'avoir une dispersion stable, il est nécessaire d'introduire des agents tensioactifs [5]. Les émulsions sont largement utilisées pour l'élaboration de textiles, de produits cosmétiques ou alimentaires, de matières plastiques, de peintures...

I. Les agents tensioactifs

I.1. Historique

Les agents tensioactifs ont d'abord été utilisés dans l'industrie textile afin de remplacer le savon qui ne permettait pas de dégraisser les fibres textiles dans de bonnes conditions [4]. Par la suite, ils ont été étendus à des applications beaucoup plus vastes que celles initialement prévues.

Dès la fin de la seconde guerre mondiale, les agents tensioactifs synthétiques ont connu un essor considérable. Ils sont synthétisés à partir de ressources pétrochimiques. Les agents tensioactifs anioniques et non ioniques ont été utilisés dans les détergents à usages ménagers et industriels.

La difficulté d'élimination de ces agents, non biodégradables, dans les stations de traitement et la mortalité des poissons dans le milieu aquatique [7] ont conduit à la limitation de leur utilisation dès 1960 et au développement de traitements spécifiques.

Les tensioactifs biodégradables sont en voie de développement. Aujourd'hui, ils représentent environ 20% de la production mondiale. Leur production est soumise à la

règlementation européenne de 2005, qui considère qu'un produit est « biodégradable » quand la biodégradabilité (transformation en eau et en gaz carbonique) atteint 60% en 28 jours, c'est-à-dire quand il reste 40% dans l'environnement un mois après son utilisation [8].

I.2. Définition

Les noms « tensioactifs », « agent de surface » ou « surfactants en anglais » pour « SURFace ACTive AgeNTS) [9] viennent du fait que ces molécules ont tendance à se localiser aux interfaces ce qui entraîne une diminution de la tension interfaciale.

Rappelons la définition de la tension interfaciale. Le travail nécessaire pour augmenter l'aire d'une interface dA , à pression, température et concentration constantes, est donné par la relation :

$$dG = \gamma dA \quad II.1$$

avec

- dA : variation de l'aire de l'interface,
- γ : tension interfaciale exprimée en J/m^2 ou en N/m .

Dans le cas de l'interface liquide/gaz, on parle souvent de tension superficielle ou tension de surface.

Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles, c'est-à-dire qui possèdent des affinités pour deux milieux différents. Elles comportent au moins deux parties de polarités différentes (Figure 12):

- une partie apolaire, hydrophobe, lipophile, soluble dans l'huile,
- une partie polaire, hydrophile, soluble dans l'eau.

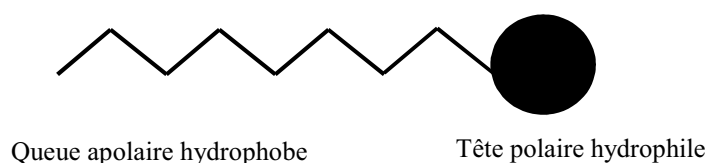


Figure 12: Représentation d'un tensioactif.

La partie lipophile peut être constituée par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonée(s) aliphatique(s), linéaire(s), ramifiée(s), aromatique(s) ou encore alkylaromatique(s). Le caractère hydrophobe de la partie hydrocarbonée varie avec le nombre d'atomes de carbone, le nombre d'insaturations et les ramifications. En règle générale, le

caractère hydrophobe croît avec le nombre d'atomes de carbone et diminue avec le nombre d'insaturations [10].

La partie hydrophile, ou tête polaire, est constituée par un ou plusieurs groupements polaires (s), ionique (s) ou non ioniques (s). Cette partie hydrophile permet de distinguer les tensioactifs, qui sont classés en deux familles : ioniques (anioniques, cationiques, zwitterioniques) et les non ioniques [10] [11].

I.3. Tensioactifs ioniques

Ils sont ionisés en solution et différenciés en trois types selon la charge de la tête polaire : les tensioactifs anioniques, cationiques et zwitterioniques [12].

I.3.1. Les tensioactifs anioniques

En solution aqueuse, les tensioactifs anioniques comportent un groupement ionique chargé négativement : carboxylate, sulfate, sulfonate ou phosphate. La charge peut varier avec le pH. Le tensioactif anionique le plus ancien est le savon $R - COO^- Na^+$ qui est de plus en plus abandonné au profit des produits de synthèse ou naturels, sulfonés ou sulfatés.

I.3.2. Les tensioactifs cationiques

En solution aqueuse, les tensioactifs cationiques comportent un groupement ionique chargé positivement : ce sont en général des sels d'ammonium quaternaires triméthylés ou des sels de pyridinium [13]. Leur charge peut également varier avec le pH.

I.3.3. Les tensioactifs zwitterioniques

Les tensioactifs zwitterioniques comportent des groupements ioniques, l'un cationique et l'autre anionique : les plus répandus sont les bétaïnes et les sulfobétaïnes. Leur charge varie selon le milieu dans lequel ils se trouvent. Selon le pH, ils deviennent anioniques ou cationiques. A un certain pH, appelé PIE (point iso-électrique), ils auront une charge globale nulle.

I.4. Tensioactifs non ioniques :

Le caractère hydrophile est apporté par des groupements fonctionnels non chargés (alcool, éther, ester, amide) contenant des hétéroatomes tels que l'azote ou l'oxygène. Les

composés tensioactifs non ioniques sont souvent polyfonctionnels : polyéthers ou polyols afin d'augmenter le caractère hydrophile [14].

I.5. Propriétés des tensioactifs :

Les composés tensioactifs possèdent deux propriétés essentielles :

- l'adsorption aux interfaces qui conduit à une diminution des tensions interfaciales. Cette propriété est responsable des phénomènes de mouillage, de dispersion, de détergence et d'émulsification,
- l'autoagrégation en solution ou micellisation.

Les molécules de tensioactifs, étant amphiphiles, se concentrent aux interfaces de deux phases qui peuvent être liquide-liquide (eau-huile), liquide-solide (eau-surface apolaire et huile-surface polaire) et liquide-gaz (eau-air) et augmentent les interactions entre leurs parties hydrophiles avec l'eau et leurs parties lipophiles avec la phase lipophile (interface eau-huile). Cette adsorption de tensioactifs entraîne une diminution de la tension interfaciale entre les deux phases. Un exemple de variation de la tension de surface du triton X-100 avec l'augmentation de la concentration en tensioactif pour l'interface eau-air est représenté sur la Figure 13.

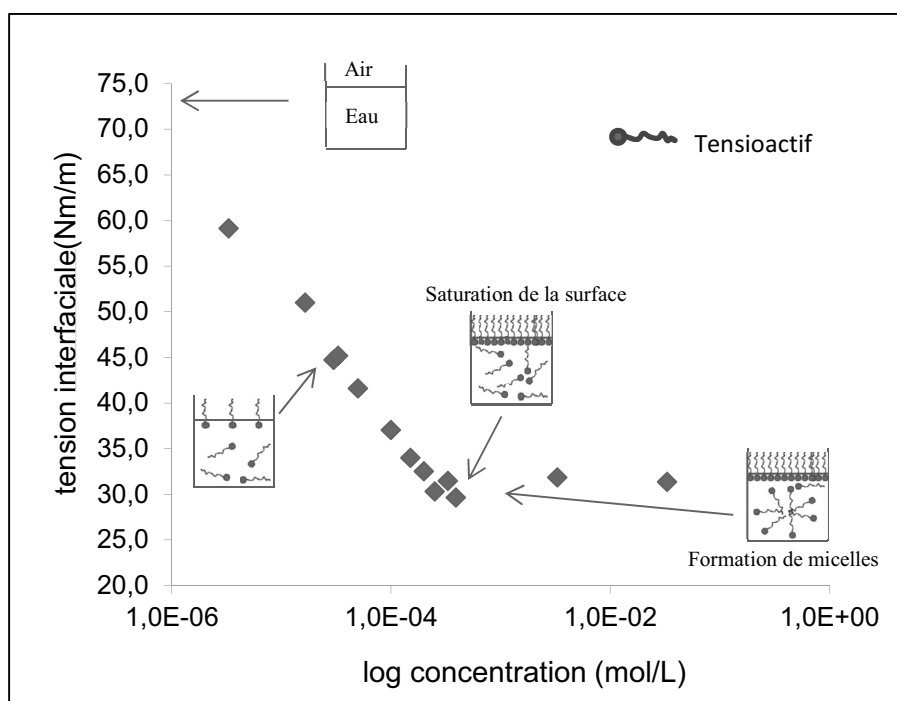


Figure 13: Variation de la tension de surface en fonction du logarithme de la concentration en tensioactif (Exemple du triton X-100 à 20°C).

Une diminution de la tension de surface est observée lorsque la concentration en tensioactif augmente. Pour un même tensioactif, cette diminution dépend de sa nature et de sa concentration à l'interface. A partir d'une certaine concentration de composé tensioactif, l'interface devient saturée, la tension interfaciale est minimale et constante.

Dès que cette concentration est dépassée, les molécules de tensioactifs en excès s'auto-associent et forment des agrégats appelés micelles. Dans l'eau, les extrémités hydrophiles forment l'interface de la micelle avec le solvant. Dans un solvant organique, par exemple de l'huile, l'arrangement est inversé.

Selon la nature du tensioactif, la concentration et surtout la longueur de la chaîne lipophile, les micelles peuvent être de formes variées : sphériques, cylindriques ou en bicouches (Figure 14).

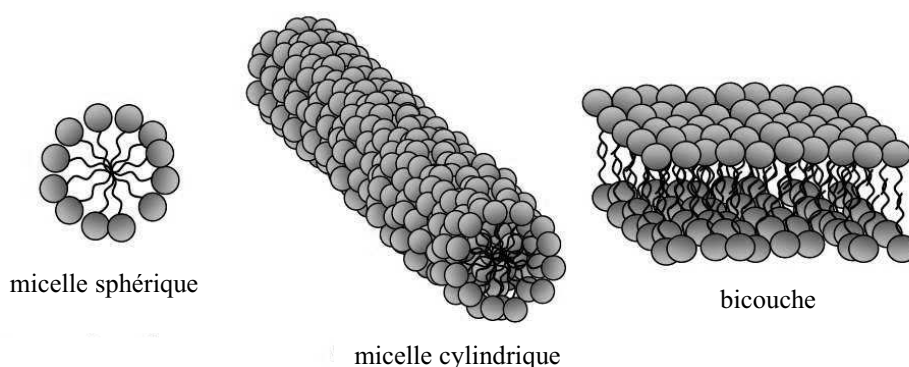


Figure 14 : Micelles de tensioactif [15].

La taille des micelles dépend de la nature des tensioactifs. Elle est en général plus grande pour les tensioactifs non ioniques, car le nombre d'agrégation (nombre de molécules par micelle) est plus important.

Dans un milieu, la concentration en tensioactif au-dessus de laquelle des micelles se forment spontanément est appelée concentration micellaire critique (CMC) [9]. La valeur de la CMC dépend de la longueur de la chaîne lipophile et de la nature de la tête polaire. Elle dépend également de facteurs externes tels que la concentration en électrolytes ou la température.

- à même tête polaire et dans les mêmes conditions, un tensioactif avec une plus grande chaîne alkyle (queue hydrophobe) aura une CMC plus faible,
- en général, la CMC des tensioactifs ioniques est plus grande que celles des tensioactifs non ioniques,
- la CMC augmente avec la température,

- l'ajout de sels diminue la CMC.

Les phénomènes de dispersion, de mouillage, de détergence et d'émulsification sont les conséquences de l'adsorption des tensioactifs aux interfaces :

- la dispersion d'une phase dans une autre phase est favorisée puisque la diminution de la tension interfaciale entraîne la diminution de l'énergie nécessaire à l'augmentation de l'aire de l'interface,
- le mouillage, contact d'un liquide en général avec un solide, est favorisé par la diminution de la tension interfaciale solide/liquide. Il existe différentes qualités de mouillage : mouillage total, mouillage partiel et démouillage,
- la détergence est le processus de nettoyage d'une surface solide grâce aux molécules de tensioactifs. L'adsorption réduit la tension interfaciale entre la salissure et l'eau ainsi qu'entre l'eau et la surface. La salissure se détachera alors sous l'effet de l'agitation,
- l'émulsification est le processus qui à partir d'eau, d'huile et d'un ou plusieurs tensioactifs, permet d'obtenir une émulsion dans laquelle l'huile et l'eau sont finement divisées. Elle nécessite généralement beaucoup d'énergie, car une très grande quantité d'interface est formée. Un tensioactif abaisse cette énergie en abaissant la tension interfaciale.

II. Emulsions

De nos jours, les émulsions sont très utilisées dans l'industrie pharmaceutique (libération de principe actif), cosmétique (crèmes, lotions...) et également dans d'autres domaines comme l'agroalimentaire, les peintures, l'agrochimie et l'industrie pétrolière [16].

II.1. Définition

Une émulsion est un mélange de deux substances liquides, appelées phases, non miscibles, comme l'eau et l'huile. Une phase, dite discontinue, est dispersée dans la seconde phase, dite continue, sous formes de petites gouttelettes. Dans ces systèmes, l'aire interfaciale est grande (d'autant plus que la taille des gouttes est petite). L'état d'équilibre correspond à une aire interfaciale minimale, ce qui conduit à la séparation des deux phases. Pour que l'émulsion soit stable (c'est-à-dire que l'état dispersé demeure lorsque l'agitation mécanique cesse), il est nécessaire d'utiliser un agent émulsionnant (dit aussi émulsifiant), par exemple les tensioactifs.

II.2. Système eau/huile/tensioactif

Au cours du vingtième siècle de nombreuses études ont porté sur la formulation des systèmes eau/huile/tensioactif. En 1913, Bancroft [17] énonce la règle empirique selon laquelle « le tensioactif est le plus soluble dans la phase continue de l'émulsion. Dans un système liquide A/Liquide B/ tensioactif, il affirme que si la tension de surface entre le liquide A et le tensioactif est plus faible que la tension de surface entre le liquide B et le tensioactif alors le liquide A est la phase dispersante et le liquide B la phase dispersée».

En 1949, Griffin [18] propose une méthode afin de corréler la structure d'une molécule de tensioactif avec ses propriétés émulsifiantes et introduit la notion de balance hydrophile-lipophile (HLB). Par la suite, différentes équations seront proposées.

En 1954, un nouveau concept de formulation est proposé par Winsor [19]: le rapport R exprimé par l'équation :

$$R = \frac{A_{TH}}{A_{TE}} \quad II.2$$

où A_{TH} et A_{TE} représentent respectivement les interactions des molécules de tensioactif situées à l'interface et les molécules d'huile et d'eau, par unité d'aire interfaciale. A tout changement de valeur de $R < 1$ à $R > 1$ correspond un changement de phase et de propriétés [20] [21]. L'inconvénient de ce concept est que la valeur de R ne peut ni être calculée ni être déterminée expérimentalement, ce qui rend difficile son utilisation pour estimer quantitativement les effets physico-chimiques de la formulation.

Durant les années 60, un autre concept fait son apparition : la température d'inversion de phase ou PIT (Phase Inversion Temperature, en anglais). A l'origine, la PIT a été définie comme étant la température de changement d'affinité d'un tensioactif non ionique de l'eau à l'huile. En augmentant la température, la chaîne polyoxyde d'éthylène se déshydrate augmentant ainsi l'affinité avec l'huile [22]. Par la suite, la PIT a été définie comme étant la température au cours de laquelle se produit une inversion d'une émulsion formulée.

II.3. Différents types d'émulsion

Les émulsions sont souvent composées d'une phase aqueuse et d'une phase huileuse. Il existe plusieurs types d'émulsions : huile dans eau (H/E ou O/W, oil in water), eau dans huile (E/H ou W/O, water in oil) et les émulsions multiples. Pour l'émulsion H/E, dite directe, la phase huileuse est dispersée dans la phase aqueuse contenant un tensioactif et inversement pour l'émulsion E/H, dite indirecte. Selon la règle de Bancroft [17], la phase dans

laquelle le tensioactif se dissout préférentiellement devient la phase continue de l'émulsion. C'est pourquoi, une émulsion de type H/E nécessite un tensioactif à caractère hydrophile et une émulsion de type E/H nécessite un tensioactif à caractère lipophile.

La Figure 15 schématise les deux types d'émulsions.

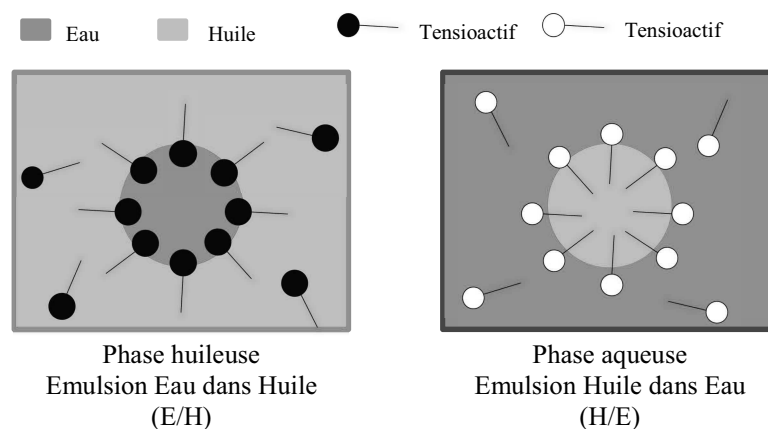


Figure 15: Emulsion E/H et H/E.

L'orientation des molécules de tensioactifs est caractérisée par le type d'émulsion, la partie hydrophobe étant orientée dans la phase huileuse et la partie hydrophile dans la phase aqueuse.

II.4. Différents systèmes d'émulsion

On distingue trois types d'émulsions : les macroémulsions, souvent appelées émulsions, les nanoémulsions ou miniémulsions et les microémulsions.

II.4.1. Macroémulsions

Le diamètre moyen des gouttes dans les macroémulsions est supérieur ou égal au micromètre. C'est pourquoi les macroémulsions ont tendance à sédimenter ou à crêmer selon la différence de densité des gouttes par rapport à la phase continue.

II.4.2. Nano/Mini émulsions

Ce sont des systèmes biphasiques transparents ou translucides à l'œil. La taille des gouttes est comprise entre 20 et 200 nm. Elles sont stables vis-à-vis de la sédimentation ou du crémage. Généralement, elles sont obtenues par ultrasonification ou par homogénéisation à haute vitesse.

II.4.3. Microémulsions

Le terme microémulsion (ME) a été introduit par le chimiste anglais Schulman en 1959 [23]. Les microémulsions sont des dispersions thermodynamiquement stables et transparentes de deux liquides non miscibles (eau et huile par exemple) [24] [25]. Le système est stabilisé par ajout de tensioactifs et la phase dispersée se présente sous formes de gouttelettes de taille nanométrique. Contrairement aux mini-nanoémulsions, il s'agit de systèmes monophasiques qui se forment spontanément lorsque les constituants sont mélangés dans des quantités adéquates. Il n'est donc pas nécessaire de réaliser l'émulsion avec une agitation à haute vitesse. De plus, pour certaines formulations, des co-tensioactifs sont utilisés afin de fluidifier la membrane de l'interface entre les deux phases qui devient plus déformable. Ceci permet ainsi de faciliter la diffusion des espèces réactives à travers cette membrane.

II.5. Détermination du type d'émulsion

Parmi les diverses méthodes expérimentales, la mesure de la conductivité électrolytique reste celle qui est la plus utilisée. En effet, la phase aqueuse possède une conductivité élevée de l'ordre de quelques mS/cm du fait de la présence des électrolytes tandis que la phase huileuse possède une conductivité faible de l'ordre de quelques μ S/cm, du fait de sa nature apolaire. Ainsi une émulsion directe H/E sera conductrice [26].

II.6. Formulation d'émulsions

Selon Salager [27], le type d'émulsion peut être influencé par trois types de variables (Tableau 1) :

Variables intensives	Variables extensives	Variables mécaniques
Pression, température, nature des constituants	Quantités et proportions des constituants (huile, eau, tensioactifs)	Utilisés pour l'émulsification (vitesse d'agitation, ordre d'ajout des constituants...)

Tableau 1 : Les trois variables pouvant influencer le type d'émulsion selon Salager [27].

II.7. Stabilité des émulsions

A l'exception des microémulsions, une émulsion est thermodynamiquement instable. La stabilité des émulsions pendant un temps donné peut être obtenue si les mécanismes physiques qui entraînent la démixtion des phases non miscibles sont empêchés ou ralentis [28].

II.7.1. Instabilité : Mécanismes physiques

Le mûrissement d'Ostwald, la coalescence, la floculation, la sédimentation et le crémage constituent les différents mécanismes physiques provoquant l'instabilité des émulsions (Figure 16).

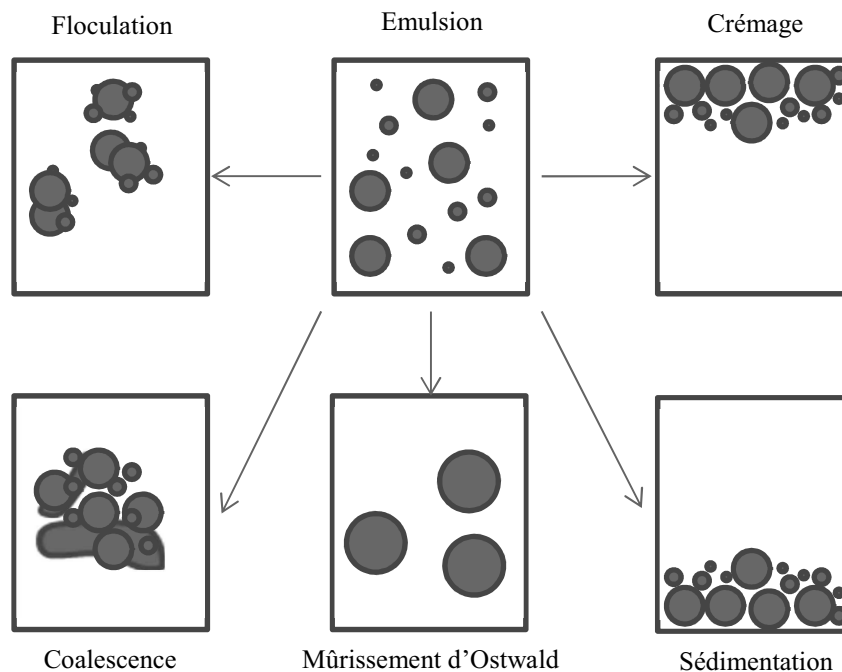


Figure 16 : Mécanismes de déstabilisation d'une émulsion.

- Mûrissement d'Ostwald

Dans une émulsion, les gouttelettes formées ne sont pas monodisperses. La pression de Laplace à l'intérieur des gouttelettes est différente (plus importante dans les petites). Cette différence de pression va provoquer la migration de matière des petites gouttes vers les grosses gouttes, à travers la phase continue, afin que l'équilibre thermodynamique puisse se

rétablir. Les petites gouttes vont alors disparaître au profit des grandes, provoquant une augmentation de la taille moyenne des gouttes de la phase dispersée.

- Coalescence

Comme le mûrissement d'Ostwald, la coalescence est une cause majeure de l'instabilité des émulsions. D'après Cabane et Henon [29], « le mécanisme de coalescence comprend la rencontre de deux gouttes, le drainage du film de phase continue qui les sépare, la formation de pores dans les monocouches d'amphiphile, mettant en contact les liquides contenus dans les gouttes, la croissance d'un de ces pores, puis la rétraction et l'élimination du film d'amphiphile qui sépare les liquides » Au cours de la coalescence, deux ou plusieurs gouttes vont fusionner pour former une goutte plus grosse. Le processus se répète et la phase dispersée démixte et le système redevient biphasique.

- Flocculation

Pendant l'émulsification, les gouttelettes formées peuvent se regrouper entre elles sous forme de grappes : c'est la flocculation qui est souvent le précurseur de la sédimentation. La flocculation résulte de la compétition entre agitation thermique et forces attractives (principalement de van der Waals). En effet, lors des rencontres entre gouttes provoquées par les mouvements browniens, si l'interaction attractive entre les gouttes est suffisante alors elles restent associées.

- Sédimentation/Crémage

La force résultante entre la gravité et la poussée d'Archimède est à l'origine du phénomène de sédimentation/crémage. Cette force (F_g) dépend du rayon R des gouttes, de la différence de masses volumiques $\Delta\rho$ entre la phase dispersée et la phase continue et de l'accélération g due à la gravité :

$$F_g = \frac{4}{3}\pi R^3 \Delta\rho g \quad II.3$$

En effet, une goutte de phase dispersée est soumise au champ de pesanteur, qui tend à imposer un mouvement vers le bas si la phase dispersée est plus dense que la phase continue (sédimentation). Dans le cas contraire elle se déplacera vers le haut (crémage). Ces deux phénomènes sont généralement réversibles : une agitation douce peut rétablir la dispersion.

Lors de son déplacement à une vitesse v , la goutte est soumise à une force hydrodynamique (F_h) qui va le freiner :

$$F_h = 6\pi\eta Rv \quad II.4$$

avec η la viscosité de la phase continue.

A l'état stationnaire, qui correspond à l'équilibre entre ces deux forces, la vitesse peut être calculée par :

$$v = \frac{2 R^2 \Delta \rho g}{9 \eta} \quad II.5$$

II.7.2. Balance Hydrophile-Lipophile :

La stabilité est donc une caractéristique fondamentale d'une émulsion. Elle est dépendante de nombreux facteurs comme la température, le pH, l'apport en énergie, la nature et la concentration des deux phases... mais surtout du choix des tensioactifs [5] [30]. Le caractère plutôt hydrophile ou plutôt lipophile du tensioactif est précisé par le paramètre HLB [18], qui représente la balance hydrophile-lipophile.

La balance hydrophile-lipophile est une grandeur adimensionnelle qui traduit l'importance relative de la partie polaire et apolaire du tensioactif et conditionne son affinité pour l'eau ou les milieux organiques.

Depuis 50 ans, la méthode HLB, introduite par Griffin [18] [31] est utilisée pour obtenir des émulsions stables. Elle est basée sur une classification de tensioactifs par hydrophilie croissante.

Le Tableau 2 indique les propriétés de l'agent tensioactif en fonction de sa valeur HLB [4].

Propriétés des agents de surface	HLB minimales	HLB maximales
Antimousse	1,5	3
Emulsifiante eau dans huile	3	6
Mouillante	7	9
Emulsifiante huile dans eau	8	13
Détergence	13	15
Solubilisante	15	18

Tableau 2: Classification des agents de surface en fonction de leurs valeurs HLB [4].

Tous les émulsifiants possèdent une valeur HLB. La connaissance de cette valeur permet de connaître la nature de l'émulsion susceptible d'être formée (H/E ou E/H).

Le HLB du tensioactif est souvent précisé par les fournisseurs. A défaut, des équations empiriques permettent de le calculer à partir de la formule chimique du tensioactif. Il est également possible de déterminer expérimentalement le HLB requis (cf chapitre IV paragraphe II.3.3).

Selon la nature du tensioactif, différentes expressions sont proposées pour le calcul du HLB. Nous retiendrons la méthode incrémentielle.

A chaque groupement d'une molécule de tensioactif est attribué une valeur hydrophile et lipophile comme indiqué dans le Tableau 3 [4].

Groupements hydrophiles		Groupements hydrophobes	
-O-	1,3	=CH-	0,475
-OH	1,9	-CH ₂ -	0,475
-COOH	2,1	-CH ₃	0,475
-COONa	19,1	-CF ₂	0,870
-CH ₂ -CH ₂ -O-	0,35	-CF ₃	0,870

Tableau 3: Valeurs des groupements hydrophiles et hydrophobes.

A partir des valeurs de chaque groupement de la molécule, le HLB peut être calculé au moyen de l'expression donnée par Davies et Rideal [32]:

$$HLB = \sum \text{des groupements hydrophiles} + 7 - \sum \text{des groupements hydrophobes} \quad II.6$$

Les tensioactifs de faible HLB ($HLB < 7$) ont un caractère lipophile et sont utilisés pour préparer des émulsions de type eau dans huile (E/H), tandis que les tensioactifs de fort HLB ($HLB \geq 8$) ont un caractère hydrophile et sont utilisés dans la préparation des émulsions de type huile dans eau (H/E)

Les tensioactifs peuvent être utilisés en mélange également pour permettre de moduler le paramètre HLB. Pour un mélange binaire, le HLB se calcule en première approximation par la relation [4]:

$$HLB_{mélange} = \frac{m_1}{m_1 + m_2} HLB_1 + \frac{m_2}{m_1 + m_2} HLB_2 \quad II.7$$

avec

- m_1 : masse du tensioactif 1 dans la formulation (Kg),
- m_2 : masse du tensioactif 2 dans la formulation (Kg),
- HLB_1 : valeur HLB du tensioactif 1,
- HLB_2 : valeur HLB du tensioactif 2.

III. Les émulsions multiples :

III.1. Définition :

Les émulsions multiples sont les plus employées pour l'encapsulation de substances utilisées dans les domaines pharmaceutiques [33], cosmétiques [34] [35] et dans l'agriculture [36]. Elles sont définies comme des émulsions d'émulsions où les deux types, eau dans huile et huile dans eau, sont présents simultanément. Il existe deux types d'émulsions multiples :

- Emulsions eau dans huile dans eau : E/H/E [37],
- Emulsions huile dans eau dans huile : H/E/H [38].

La Figure 17 représente une double émulsion E/H/E :

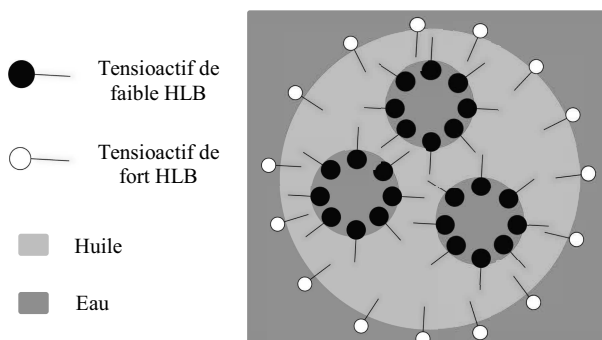


Figure 17: Double émulsion Eau dans Huile dans Eau.

III.2. Procédés d'obtention des émulsions multiples :

Il existe plusieurs procédés d'obtention des émulsions multiples. Le choix du procédé est fait selon la nature des phases aqueuses et huileuses, des tensioactifs et de co-tensioactifs.

III.2.1. Procédé par étapes :

Pour obtenir une double émulsion E/H/E ou H/E/H, la première étape consiste à préparer une simple émulsion ou microémulsion E/H (phase huileuse) dans le premier cas ou H/E (phase aqueuse) dans le deuxième cas. La deuxième étape consiste, pour le premier cas, à

dispenser la phase huileuse (E/H) dans la phase aqueuse (E) contenant un tensioactif hydrophile et pour le deuxième cas, à disperser la phase aqueuse (H/E) dans la phase huileuse (H) contenant un tensioactif lipophile. Le choix des tensioactifs est important pour obtenir une double émulsion stable. Le procédé d'une émulsion E/H/E est illustré sur la Figure 18.

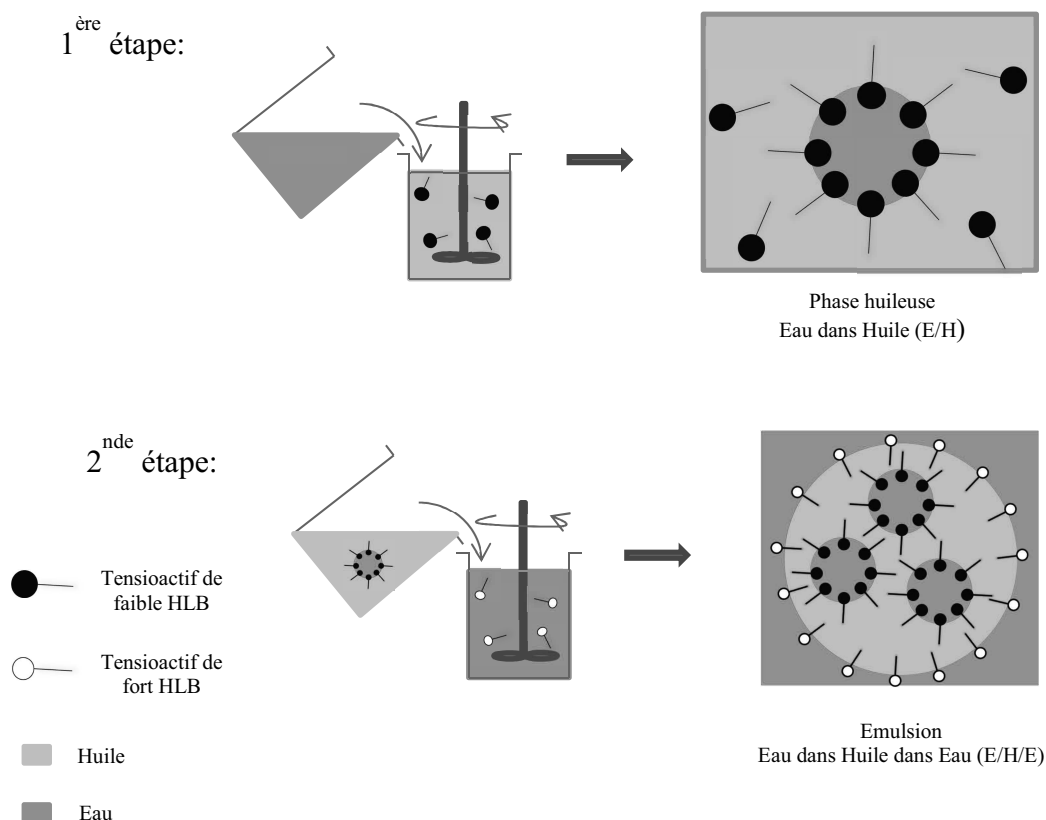


Figure 18 : Procédé de préparation d'une émulsion multiple E/H/E.

III.2.2. Procédé par ionisation inverse :

Les émulsions multiples obtenues par ionisation inverse nécessitent un seul tensioactif amphotère qui présente des ionisations inverses en fonction du pH. Il est possible d'obtenir des émulsions H/E ou E/H selon que le pH est au-dessus ou en dessous du point iso-électrique du tensioactif (c'est-à-dire le pH pour lequel le tensioactif est électriquement neutre).

Pour une émulsion multiple E/H/E, il suffit de préparer une émulsion E/H (phase huileuse) avec la solution aqueuse ayant un pH en dessous du point iso-électrique du tensioactif et de la disperser dans une phase aqueuse dont le pH sera supérieur à celui du point iso-électrique du tensioactif.

IV. Les émulsions de Pickering

IV.1. Définition

Les émulsions de Pickering [39] [40] sont des mélanges de deux liquides non miscibles stabilisées par des particules solides ou non (cf IV.2). Mis en évidence par Ramsden en 1903 [41], ces émulsions ont été décrites de manière plus complète par Pickering en 1907 [42]. Ce dernier établit que des émulsions H/E peuvent être stabilisées par des particules solides agissant comme des tensioactifs. Ces émulsions peuvent être de type H/E (Figure 19 a), E/H (Figure 19 b) ou multiples [43].

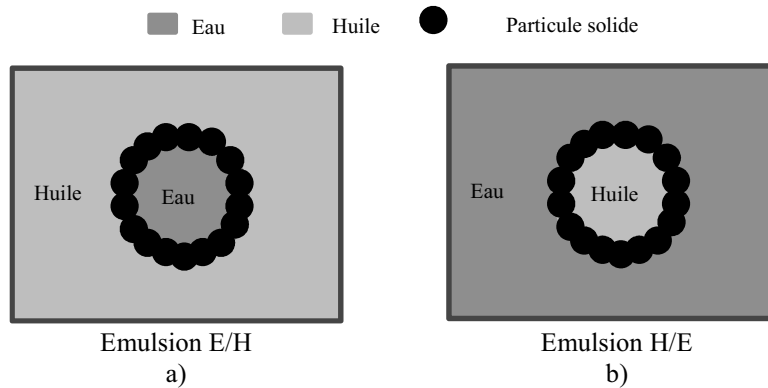


Figure 19 : Schéma des émulsions de Pickering E/H a) et H/E b) stabilisées par des particules solides.

IV.2. Stabilisation des émulsions de Pickering

L'adsorption des particules à l'interface des deux liquides non miscibles permet la stabilisation des émulsions de Pickering. Les particules stabilisantes peuvent être soit synthétiques, soit naturelles et ne sont pas nécessairement solides. En effet, des particules telles que les bactéries ou des spores, des microgels ou des cristaux liquides, ont permis d'obtenir une bonne stabilisation [44] [45]. Le phénomène de mouillage, caractérisé par l'angle de contact θ entre la phase aqueuse, la phase huileuse et le solide (Figure 20) est à l'origine de cette adsorption à l'interface.

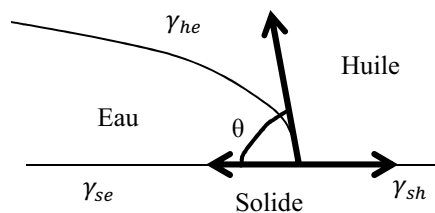


Figure 20 : Mesure de l'angle de contact sur une surface plane.

Cet angle est défini par la loi de Young :

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{sh} - \gamma_{se}}{\gamma_{he}}$$

II.8

avec

- θ : angle de contact défini dans la phase aqueuse,
- γ_{sh} : énergie de surface solide/huile,
- γ_{se} : énergie de surface solide/eau,
- γ_{he} : énergie de surface huile/solide.

Selon Aveyard et *al.* [46] l'angle de contact détermine la position de la particule à l'interface (Figure 21). Ce positionnement permet de savoir si les particules sont de type hydrophile ($\theta < 90^\circ$) ou hydrophobes ($\theta > 90^\circ$).

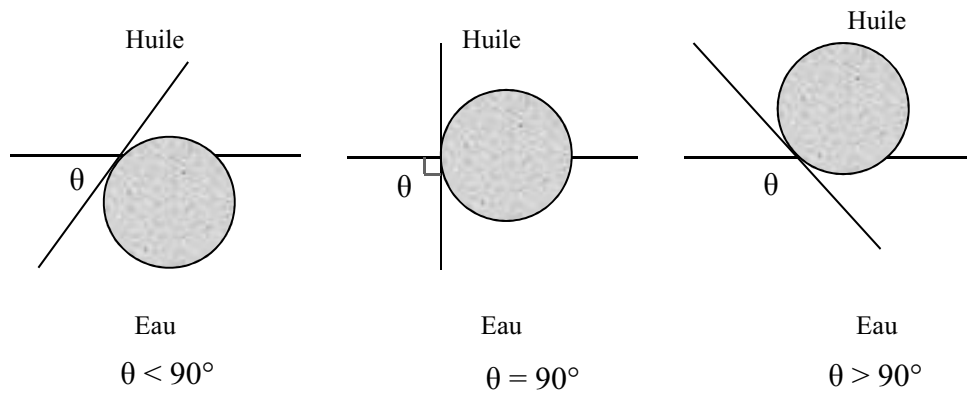


Figure 21 : Position d'une particule à l'interface eau/huile en fonction de l'angle de contact θ [46].

La nature de l'émulsion est donc déterminée par la valeur de cet angle de contact. Comme pour les tensioactifs, les particules solides suivent également la loi de Bancroft : les particules ont plus d'affinité pour la phase continue. La courbure de l'interface dépend donc de l'angle de contact des particules adsorbées (Figure 22) [47].



Figure 22 : Schémas d'émulsions stabilisées par des particules dont la courbure dépend de l'angle de contact.

B. Lubrifiants

Les lubrifiants, de forme solide, liquide ou gaz, sont des substances grasses qui doivent posséder de nombreuses fonctions, en s'intercalant entre deux surfaces en mouvement

relatif. Ils possèdent des propriétés physiques, physico-chimiques, chimiques et mécaniques qui dépendent de nombreux facteurs. En effet, la structure chimique, les concentrations relatives de la (ou des) base(s) et des additifs, les conditions de fonctionnement (pressions, vitesses, jeux, températures) et d'environnement (types d'atmosphère, présence de catalyseurs...) ont beaucoup d'influence sur ces propriétés. Il existe un très grand choix de lubrifiants disponibles sur le marché, obtenus soit par voie naturelle, soit par voie de synthèse. Afin de choisir le lubrifiant à encapsuler dans le cadre des objectifs de cette thèse, un inventaire de ces lubrifiants, en donnant quelques caractéristiques physico-chimiques, a été dressé.

Le lubrifiant doit non seulement réduire les frottements et assurer un bon fonctionnement des pièces mécaniques mais il doit également éviter l'usure, dissiper la chaleur, empêcher la corrosion et limiter les problèmes de grippage. Afin d'assurer ces différents rôles, le lubrifiant doit donc être stable aussi bien à l'oxydation qu'aux variations thermiques sans être trop volatil.

I. Les bases lubrifiantes

Les lubrifiants sont des formulations constituées de bases lubrifiantes [50] et d'additifs. Ils se distinguent selon leurs origines : animales, végétales, minérales ou synthétiques, ou selon leurs états physiques : liquides, pâtes ou solides. Ils seront classés en deux catégories : naturelles (animales et végétales) et non naturelles (minérales et synthétiques).

I.1.D'origine naturelle

Les lubrifiants d'origine naturelle, qui sont issus d'animaux et de végétaux, sont très souvent utilisés par les industriels dans les domaines tels que la peinture, la savonnerie ou la pharmacie.

I.1.1. Les lubrifiants d'origine animale

Les lubrifiants d'origine animale sont essentiellement constitués d'esters résultant de la combinaison d'acides gras avec un polyol, le 1,2,3-propanetriol (glycérine). Les esters, issus de monoalcools et de monoacides carboxyliques assez courts, sont volatils et odorants. Ils sont largement utilisés dans les huiles essentielles, qui sont les bases des parfums, ainsi que dans les boissons fermentées (vin, bière, cidre). Les triesters issus du trialcool glycérine et de

trois acides gras identiques ou différents, sont aussi largement répandus dans les lubrifiants d'origine animale.

Parmi les lubrifiants liquides se trouvent principalement les oléines, les huiles de lard, de pied de bœuf ou de mouton, les huiles de poisson, de baleine, de phoque, la glycérine... Les principaux lubrifiants semi-liquides sont les oléostéarines, les suifs, suintines et brais résultant du traitement de la laine, la lanoline qui est très utilisée dans les produits anti-rouille... La stéarine, qui a une présentation solide, est utilisée dans la formulation de graisses très dures.

1.1.2. Les lubrifiants d'origine végétale

Les lubrifiants d'origine végétale sont, en général, obtenus par combinaisons d'acide gras (acide oléique, palmitique, linoléique, stéarique) peu ou pas estérifiés et sont très souvent composés à plus de 99 % de triglycérides, d'esters de glycérol et d'acides gras. Ils sont biodégradables à plus de 96 % [51]. Les esters d'acide oléique dimérisés sont employés en tant que composants d'huile à moteur et d'épaississant. Les esters de polyols sont également employés en tant que bases lubrifiantes dans divers domaines tels que les moteurs deux et quatre temps, les compresseurs.... Ces esters sont également utilisés comme fluides hydrauliques car ils présentent de nombreux avantages : résistance au feu, stabilité thermique ainsi que de bonnes propriétés d'écoulement à basses et hautes températures [52]. De plus, ils ont une faible écotoxicité et une bonne biodégradabilité [53].

Parmi les lubrifiants liquides d'origine végétale se trouvent les huiles de coton, de colza, d'arachide, d'olive, et surtout de ricin qui est intéressante pour sa viscosité élevée et la possibilité de l'utiliser dans une large gamme de température. Les huiles de palme, de coco, et de coprah sont liquides aux températures tropicales mais pâteuses en Europe.

I.2. Lubrifiants de synthèse

1.2.1. Les lubrifiants minéraux

Majoritairement composées d'hydrocarbures (alcane, alcène...), les lubrifiants minéraux peuvent être aussi des composés oxygénés, azotés et soufrés [54]. Ils sont principalement utilisés dans les pièces mécaniques de machines et des moteurs. Ils sont obtenus par distillation du pétrole, de la houille...

1.2.1.1. Les lubrifiants paraffiniques

Les paraffines sont constituées majoritairement d'alcane. Les molécules ne contenant que des liaisons simples, ces huiles sont appelées « saturées ». Elles ne réagissent pas chimiquement dans la plupart des conditions et ont un bon indice de viscosité. La viscosité est l'une des propriétés importantes d'un lubrifiant. Plus la viscosité est grande et plus le lubrifiant s'écoule doucement. D'une façon simple, la viscosité d'un lubrifiant impliquant un mouvement est définie comme sa résistance à l'écoulement. L'indice de viscosité est un terme utilisé pour caractériser la variation de la viscosité cinématique des huiles en fonction de la température. Les meilleures huiles ont un indice de viscosité élevée, c'est-à-dire que leur viscosité varie peu avec la température.

1.2.1.2. Les lubrifiants naphéniques

Les lubrifiants naphéniques ou naphènes contiennent majoritairement des cycloalcane (Figure 23). Les molécules étant également saturées, leurs propriétés ressemblent beaucoup à celles des paraffines, mais ils présentent un comportement au froid sensiblement meilleur et ont un indice de viscosité faible.

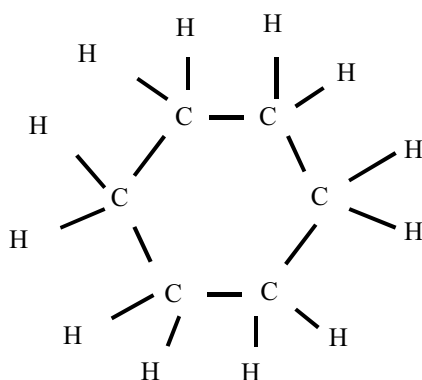


Figure 23: Naphène (cyclohexane C_6H_{12} [55]).

1.2.1.3. Taille et état des lubrifiants

Le Tableau 4 montre le lien entre les produits et le nombre d'atome de carbone.

L'état physique du lubrifiant dépend de la longueur de la chaîne carbonée. En effet, l'augmentation du nombre d'atome de carbone entraîne un changement de l'état gazeux à l'état solide du lubrifiant [55].

Nombre d'atome de carbone	Etat d'agrégation	Produit
C ₁ à C ₄	Gazeux	Gaz (méthane, éthane, propane, butane)
C ₅ à C ₁₂	Liquide très fluide	Essences
C ₁₀ à C ₂₂	Liquide fluide	Fuel/Diesel
C ₂₀ à C ₃₅	Liquide visqueux	Huiles lubrifiantes
C ₃₅ à C ₁₀₀	Etat visqueux à Solide	Bitume
Supérieur à C ₁₀₀	Solide	Paraffines

Tableau 4: Produits en fonction du nombre d'atomes de carbone [55].

Le Tableau 5 donne une vue d'ensemble des différentes grandeurs caractéristiques en fonction de la taille de la molécule.

Produits	Grandeur de molecule	Masse Moléculaire (g/mol)	Plage d'ébullition (°C)	Densité (kg/m ³)
Essences	C ₅ à C ₁₂	72 - 170	30 - 200	715 - 790
Fuel/Diesel	C ₁₀ à C ₂₂	142 - 310	180 - 360	810 - 860
Lubrifiants	C ₂₀ à C ₃₅	280 - 460	210 - 600	840 - 920

Tableau 5: Grandeurs caractéristiques de différents hydrocarbures (valeurs approximatives) [55].

1.2.1.4. Classement des lubrifiants minéraux

Un lubrifiant minéral peut être classé selon si il est à base paraffinique ou naphénique (Tableau 6).

Structure	Fraction principale	Densité (kg/m ³)	Indice de viscosité
A base de paraffine (chaînes rectiligne ou ramifiés)	Plus de 75% de paraffines	< 900	93 - 105
A base de naphène	Plus de 70% de naphènes	900 - 940	30 - 80

Tableau 6: Classification d'une huile minérale sur la base de la structure moléculaire [55].

1.2.1.5. Autres types de lubrifiants minéraux

Les lubrifiants minéraux peuvent être également sous forme solide et sont très nombreux : le soufre, le talc, le mica, les bisulfures de molybdène et de tungstène, le graphite, le sulfure de plomb, l'oxyde de zinc...

1.2.2. Les lubrifiants synthétiques

Les lubrifiants d'origine synthétique sont utilisés dans de nombreux domaines tels que l'industrie automobile, l'aéronautique...D'après Gunderson et Hart [56] et Shubkin [57], ils sont classés en deux familles : celle des polyoléfines et celle des esters.

1.2.2.1. La famille des polyoléfines

Les polyoléfines sont des lubrifiants insaturés, à chaînes droites ou ramifiées possédant une double liaison en bout de chaîne [58]. Les plus connues sont les polyalphaoléfines et les polybutènes.

- Les polyalphaoléfines : (ou poly- α -oléfines, PAO)

Les PAO sont issues de la polymérisation d'une alphaoléfine (ou α -oléfine). L'huile de base est synthétisée à partir de précurseurs chimiques dérivés du pétrole et du gaz naturel. Ce sont des dimères du 1-décène ou 1-dodécène. Elles sont destinées à la substitution des huiles minérales. Les grades hydrogénés des faibles masses molaires (oligomères) sont utilisés comme base synthétique dans les lubrifiants pour moteurs et pour transmissions.

- Les polybutènes :

Les polybutènes sont majoritairement obtenus par isomérisation de l'isobutène, mais le 1-butène ou le 2-butène peuvent également être utilisés (Figure 24). Ce sont des composés de masses molaires comprises entre 300 et 6000 g/mol [59].

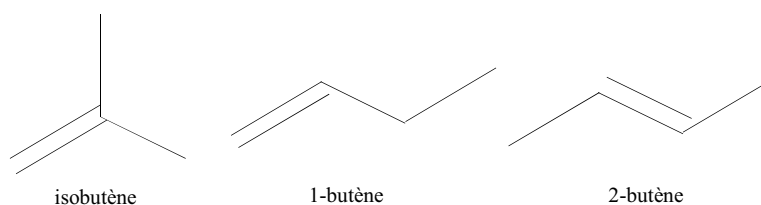


Figure 24: Exemple de la structure d'un polybutène.

1.2.2.2. La famille des esters

En matière de lubrifiant, les esters sont très efficaces avec leur propriété naturelle d'adhérence au métal et leur résistance aux cisaillements mécaniques et aux très hautes

températures. Les caractéristiques des nombreux esters qui peuvent être synthétisés dépendent fortement de la nature des acides et alcools.

- Les esters d'acides carboxyliques :

Les plus efficaces pour la lubrification sont ceux obtenus par réaction chimique entre les esters d'alcools primaires ramifiés et d'acides linéaires et les esters d'alcools primaires linéaires et d'acides ramifiés. Un exemple d'ester d'acides carboxyliques, le di(2-éthylhexyladipate), est représenté Figure 25.

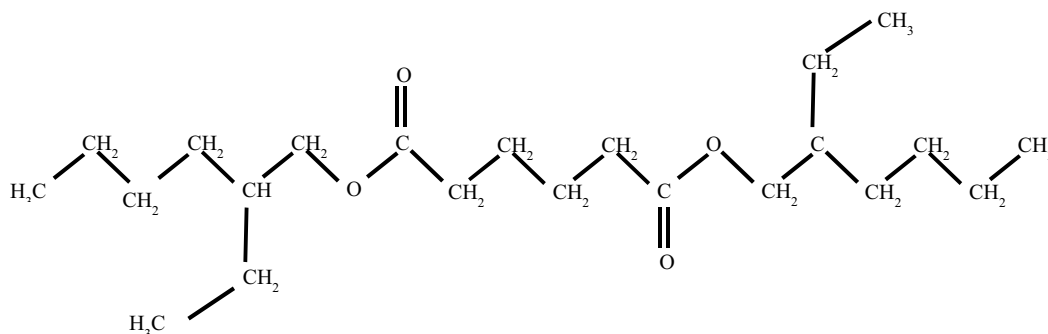


Figure 25: Formule du di(2-éthylhexyl)adipate.

- Les esters de polyols possèdent de bonnes propriétés de lubrification à basse température, une bonne résistance à l'oxydation et une bonne stabilité thermique.
- Les esters de monoalcools, appelés aussi esters d'acides aromatiques polycarboxyliques ont une viscosité élevée à basse température.

II. Les additifs

Les additifs [60] [61] sont des produits qui sont utilisés pour renforcer certaines propriétés des lubrifiants comme l'indice de viscosité, le pouvoir de protection anti-corrosion, anti-usure..., ou bien pour leur apporter de nouvelles propriétés comme le pouvoir dispersif. Ils peuvent également être utilisés pour éliminer des défauts apportés par d'autres additifs. Par exemple, les dispersants sont des additifs qui entraînent la formation des mousses ; pour les éviter l'ajout d'additifs antimousse peut être très utile.

L'action des additifs est déterminée par les facteurs suivants :

- sa nature chimique et celle du lubrifiant,
- son degré de pureté et celui du lubrifiant,
- sa concentration dans les lubrifiants,
- leurs interactions,
- la viscosité du lubrifiant,

- les conditions tribologiques de fonctionnement du mécanisme à lubrifier [62]: température et pression de contact, vitesse de glissement type d'atmosphère (humide, poussiéreuse...),
- l'état d'usure et de rugosité de la surface des pièces,
- et la nature des matériaux utilisés.

II.1. Les anti-oxydants

Les anti-oxydants [63], essentiellement des composés aromatiques (phénols substitués ou amines) sont utilisés pour empêcher l'oxydation des lubrifiants. L'oxydation est une réaction d'oxydo-réduction qui en produisant des radicaux libres entraîne des réactions en chaîne destructrices. Les anti-oxydants, par réaction avec ces radicaux libres, se réduisent et stoppent les réactions en chaîne et donc l'action destructrice.

II.2. Les anti-usures

Le lubrifiant joue un rôle anti-usure qui peut se révéler insuffisant. Le rôle des additifs anti-usure [64] est de renforcer l'action anti-usure de ce lubrifiant. Les alkyl-dithiophosphates de zinc et de nombreux dérivés phosphorés constituent la famille des additifs anti-usure.

II.3. Les anti-corrosifs

Les additifs anti-corrosifs, appelés également inhibiteurs de corrosion, sont utilisés pour renforcer ou combattre la corrosion. En général, il existe deux types de métaux : les métaux ferreux et non ferreux. Dans le cas des métaux ferreux, qui subissent la corrosion humide, les additifs sont dits « anti-rouille ». Dans le cas des métaux non ferreux qui subissent la corrosion acide ou la corrosion par le soufre, les additifs sont dits « anti-corrosifs ». Ces additifs entraînent la formation de complexes métalliques de coordination qui agissent comme un film protecteur sur les surfaces : c'est la passivation. Par exemple, les métaux cuivreux sont passivés par les dérivés benzotriazoles.

II.4. Les détergents

Dans le cas d'un moteur, les détergents sont utilisés pour éviter la formation de dépôts sur les parties chaudes : pistons, segments... Ils appartiennent aux principales familles des alkylaryl-sulfonate, alkylphénate et alkylsalicylate.

II.5. Les améliorants d'indice de viscosité

Les polymères sont des additifs qui permettent d'améliorer l'indice de viscosité d'un lubrifiant, qui dépend de la variation de température. A haute température, ces polymères interagissent fortement avec les lubrifiants et les épaississent tout en ayant très peu d'influence sur la viscosité à faible température (faible interaction). Cette propriété des polymères permet, par exemple, d'éviter les pertes d'énergies lors du démarrage d'un moteur à froid. En effet, à froid, les macromolécules des polymères sont sous forme de pelotes et sont peu solubles dans les lubrifiants. Le faible encombrement stérique de ces molécules entraîne alors peu de frottement, ce qui se traduit par une faible viscosité. A chaud, la solubilité des macromolécules est très élevée dans les lubrifiants. Les chaînes polymériques se déploient, les macromolécules « gonflent », ce qui augmente l'encombrement stérique, qui provoque plus de frottements entre les molécules, gênant ainsi l'écoulement visqueux, ce qui se traduit par une augmentation sensible de la viscosité.

Les composés les plus utilisés sont les polyméthacrylates, les copolymères d'oléfines, les dérivés d'isoprène, de styrène...

C. Microencapsulation

I. Introduction

La microencapsulation peut être définie comme étant le processus qui permet d'envelopper une substance (matière active) par une autre substance (matériau enrobant), ce qui donne des capsules dont la taille varie de quelques nanomètres à plusieurs centaines de micromètres. Selon Richard et Benoît [65], la microencapsulation regroupe l'ensemble des techniques qui permet la préparation de microcapsules et/ou microsphères. Les microcapsules sont des microparticules constituées d'un cœur de matière active entouré par une coque continue de matériau enrobant (Figure 26 a). Les microsphères sont, quant à elles, des microparticules constituées d'un réseau continu dans lequel la matière active est dispersée sous forme de fines particules solides ou liquides. (Figure 26 b).

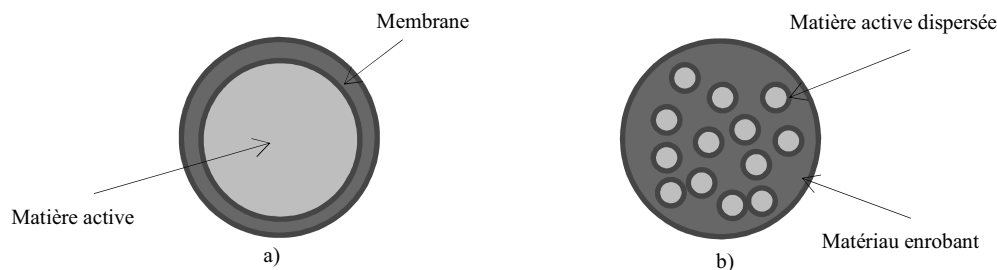


Figure 26: Morphologie d'une microcapsule (a) et d'une microsphère (b).

La microencapsulation regroupe une multitude de techniques telles que la miniémulsion, la polymérisation interfaciale, l'évaporation de solvant, la coacervation [65] [66] [67].... Ces techniques ont été largement utilisées pour obtenir des capsules de taille micro et nanométriques avec pour objectifs, par exemple la libération contrôlée ou la diffusion de substance active. Les microcapsules ont une large application dans le domaine de l'agriculture, pharmaceutique, l'industrie alimentaire, et dans bien d'autres secteurs tels que les cosmétiques, les textiles, les peintures...

II. Techniques d'encapsulation

Les différents procédés de d'encapsulation sont présentés dans le Tableau 7.

Procédés d'encapsulation		
Physico-chimiques	Chimiques	Technologiques
Séparation de phase ou Coacervation (simple ou complexe)	Polycondensation interfaciale	Nébulisation/Séchage (Spray Drying)
Evaporation et extraction de solvant	Procédé sol-gel	Encapsulation en lit d'air fluidisé (Spray Coating)
Gélification thermique	Polymérisation (radicalaire, ionique)	Cuve rotative (Coating pan)
	Polycondensation (urée-formaldéhyde)	Gélification ou congélation de gouttes (prilling)
		Extrusion/sphéronisation

Tableau 7: Différents procédés d'encapsulation [65].

Ces procédés peuvent être classés selon quatre manières différentes [65]:

- l'emploi ou non de solvant organique,
- la nature du milieu dispersant qui peut être liquide (polycondensation interfaciale, coacervation...), gazeux (spray drying...),
- la famille à laquelle appartient le composé qui permet d'obtenir la capsule : polymères préformés (coacervation...), lipides (spray-congealing...) ou monomères (polycondensation interfaciale...),
- la nature du principe qui permet la réalisation de la microencapsulation : procédés physico-chimiques, procédés chimiques et procédés mécaniques.

II.1. Procédés physico-chimiques

Les procédés physico-chimiques d'encapsulation sont basés sur la variation de solubilité, les changements de phase (fusion/solidification) du matériau enrobant ainsi que sur la variation des paramètres qui influencent sa précipitation.

II.1.1. Séparation de phase et coacervation

La coacervation est une séparation, en deux phases, d'un système colloïdal. Au cours de ce phénomène, la solubilité d'un polymère dans le solvant diminue par modification des propriétés du solvant (ajout d'autres composés, diminution de la température, du pH...). L'une des deux phases obtenues sera le coacervat, riche en polymère et pauvre en solvant et l'autre sera le surnageant, riche en solvant et pauvre en polymère. Dans le coacervat, les molécules de polymère coalescent et forment des gouttelettes. Si la coacervation se produit dans un milieu composé de deux phases alors ces gouttelettes se regroupent à l'interface pour former une membrane qui peut être rendue résistante par des réactions de réticulation (crosslinking) entre les molécules de polymère.

➤ Coacervation simple:

Elle se déroule généralement en trois étapes :

- dispersion du principe actif à encapsuler dans une solution contenant le polymère,
- modification des propriétés du solvant (addition d'un non-solvant, diminution de la température ou du pH) pour induire la coacervation,
- précipitation du polymère par diminution de la solubilité. Le polymère s'adsorbe à la surface du principe actif à encapsuler.

La coacervation simple permet d'obtenir des microcapsules dont la taille varie de quelques micromètres à quelques centaines de micromètres. Le taux d'encapsulation est souvent inférieur à 60 %.

Parmi les différents polymères, la gélatine et l'éthylcellulose sont les plus fréquemment utilisés. La gélatine permet l'encapsulation des principes actifs organosolubles. Plusieurs brevets ont été déposés pour l'encapsulation des huiles essentielles par la gélatine [68] [69]. L'éthylcellulose permet l'encapsulation des principes actifs hydrosolubles.

➤ Coacervation complexe

Pour la coacervation complexe, deux polymères, l'un chargé positivement (polycation) et l'autre chargé négativement (polyanion), sont utilisés. Les interactions électrostatiques entre ces deux polymères entraînent la séparation de phase. La coacervation complexe se déroule en cinq étapes :

- dispersion du principe actif à encapsuler dans une solution contenant deux polymères,
- ajustement du pH de la solution pour induire la coacervation. Les charges positives et négatives sont alors en équilibre,
- apparition d'un coacervat obtenu par attraction électrostatique intermoléculaire.
- formation d'un enrobage continu (gélification et coalescence),
- solidification de l'enveloppe gélifiée par abaissement de température : les macromolécules réticulent en utilisant par exemple un dialdéhyde avec la gélatine. Cette réticulation s'opère uniquement entre leurs fonctions amines.

Les microcapsules obtenues par ce procédé ont un taux d'encapsulation variant de 70 à 90 %. Le papier autocopiant sans carbone [70] est l'une des plus importantes applications industrielles de la microencapsulation obtenue par coacervation complexe puis par polymérisation. Ce papier, commercialisé pour la première fois en 1968, est toujours utilisé aujourd'hui. Il contient des microcapsules, qui à la pression d'un stylo ou des caractères d'une machine à écrire, éclatent et libèrent un réactif permettant l'apparition de la couleur. Ce procédé qui est également utilisé pour l'encapsulation des huiles essentielles, d'arômes, de vitamines, de principes actifs pour le relargage de médicaments, de bactéries et de cellules [71]... Malgré tout, cette technique de microencapsulation a un coût élevé ce qui limite ses applications.

II.1.2. Evaporation et extraction du solvant

Il est possible d'encapsuler aussi bien les liquides que les solides par cette méthode [65] [72]. Dans le cas des liquides, il est nécessaire de réaliser des émulsions et de procéder à l'évaporation de la phase interne de l'émulsion sous agitation.

Pour encapsuler des principes actifs organosolubles ou solides, une émulsion simple (type Huile/Eau) est utilisée. Pour encapsuler des principes actifs hydrosolubles, une double émulsion (type Eau/huile/Eau) est utilisée (Figure 27).

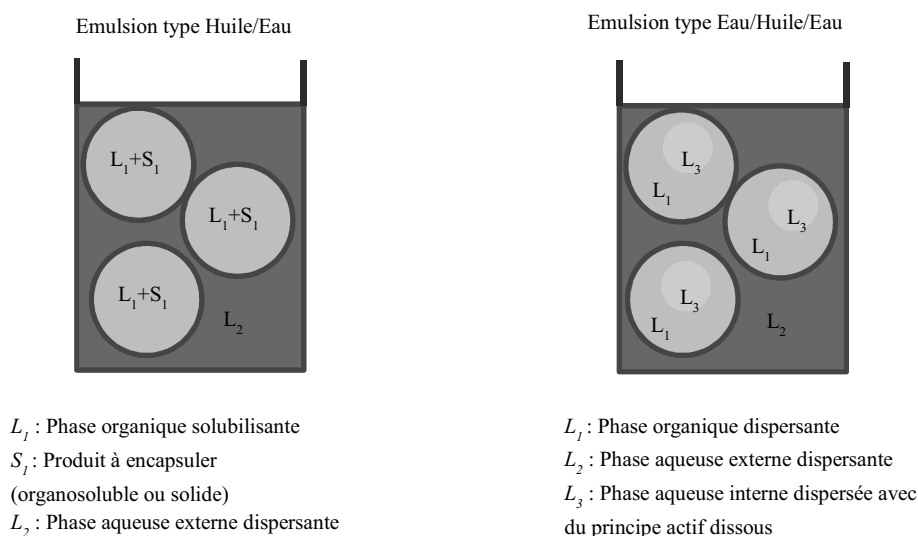


Figure 27: Différents types d'émulsion utilisés lors de l'encapsulation de principes actifs organosolubles ou solides ou de principes actifs hydrosolubles.

➤ Procédé d'encapsulation de principes actifs organosolubles par émulsion simple

Le procédé est décrit de la façon suivante :

- dissolution du principe actif organosoluble ou du solide (S_1) dans un solvant organique volatil (L_1) (dichlorométhane, chloroforme...) contenant le polymère d'enrobage,
- émulsion de la phase organique avec une phase aqueuse dispersante (L_2) contenant un tensioactif,
- élévation de température du système pour l'évaporation du solvant organique qui conduit à la précipitation du polymère. La température d'ébullition du solvant doit être inférieure à celle de l'eau et du produit à encapsuler.

- Procédé d'encapsulation de principes actifs hydrosolubles par double émulsion eau/huile/eau

Le procédé est décrit de la façon suivante :

- dissolution du principe actif hydrosoluble dans l'eau (L_3),
- émulsion de la phase aqueuse (L_3) dans une phase organique dispersante (L_1),
- élaboration d'une double émulsion L_3 dans L_1 dans une phase aqueuse externe dispersante (L_2),
- évaporation et/ou extraction du solvant.

Ces procédés d'encapsulation permettent d'obtenir des microsphères de taille généralement comprises entre 0,5 μm et 200 μm . La taille dépend de la vitesse d'agitation, de la concentration en tensioactifs, de la concentration en polymères enrobant...

II.1.3. Gélification thermique

Dans ce procédé, le matériau d'enrobage fondu est solidifié. Le procédé est réalisé en quatre étapes :

- dissolution ou dispersion du principe actif dans un matériau d'enrobage fondu,
- émulsion de l'ensemble dans une phase dispersante dont la température est supérieure à la température de fusion (T_f) du matériau enrobant.
- abaissement brutal de la température du milieu ($T_{\text{milieu}} < T_f$),
- la solidification du matériau d'enrobage conduit à la formation d'une paroi solide.

Si le principe actif est lipophile, la phase dispersante est généralement de l'eau distillée. Si le principe actif est hydrophile, la phase dispersante est généralement de l'huile de silicone.

Ce procédé permet d'obtenir des microsphères de taille comprise entre 30 μm et 300 μm . Le taux d'encapsulation reste très faible (20 %).

L'industrie alimentaire utilise ce procédé pour protéger les ingrédients lors de leur préparation ou de leur conservation. Ce procédé permet aussi d'éviter les interactions entre les différents ingrédients.

L'industrie pharmaceutique utilise aussi ce procédé afin d'éviter que le principe actif soit dégradé dans le système digestif. Des sélections d'esters de glycérols ont été développées afin de déclencher une libération contrôlée du principe actif dans l'appareil gastro-intestinal. Ce procédé a été également utilisé pour encapsuler la BSA par un mélange polycaprolactone/polyéthylène glycol [73].

II.2. Procédés chimiques

Dans les procédés chimiques, le matériau enrobant se forme in situ par procédé sol-gel, polycondensation interfaciale, polymérisation radicalaire, ou polymérisation ionique de monomères.

II.2.1. Procédé Sol-Gel

La synthèse par voie sol-gel (solution-gélification), appelé également chimie douce, peut être définie comme étant la préparation de matériaux céramiques, d'hybrides organo-minéraux ou encore de biomatériaux par polymérisation de précurseurs moléculaires en solution sans passer par l'étape de fusion.

Il existe deux voies de synthèse sol-gel :

- *la voie inorganique* obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, ...) en solution aqueuse. Cette voie, étant très difficile à contrôler, est très peu utilisée. Toutefois, c'est la voie utilisée pour obtenir des matériaux céramiques.
- *la voie polymérique*, obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques, est principalement utilisée pour les synthèses dans cette étude. Cette méthode permet d'obtenir des coques solides. Elle est décrite brièvement ci-dessous et sera présentée de façon plus détaillée au chapitre suivant.

L'élaboration de réseaux d'oxydes, par procédé sol-gel, se déroule via des réactions de polymérisations inorganiques en solution à partir de précurseurs moléculaires généralement des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$ où M est un métal de degré d'oxydation n et OR un groupement alcoxyde correspondant à un alcool déprotonné (alcoxyde de silane: $Si(OR)_4$, alcoxyde de titane: $Ti(OR)_4...$). Cette polymérisation se déroule en deux étapes : l'hydrolyse et la condensation, à température proche de l'ambiante, nécessitant un catalyseur acide ou basique.

Le procédé sol-gel se déroule en trois étapes :

- dissolution du principe actif ainsi que des précurseurs alcoxydes organosolubles dans un solvant organique,
- amorçage de la polymérisation des alcoxydes par ajout d'un catalyseur acide ou basique,
- émulsification de la solution obtenue dans une phase aqueuse contenant un tensioactif.

Par ce procédé, Wang et *al.* [74] ont encapsulé le pyrène, un colorant, dans des nanoparticules de silices et ont étudié l'influence de différents paramètres (longueur de la

chaîne carbonée du tensioactif, concentration de l'alcoxyde de silane...) sur la perméabilité membranaire.

Livage *et al.* [75] ont quant à eux réussi, par ce procédé, à encapsuler des protéines dans des nanoparticules de silice.

II.2.2. Polycondensation interfaciale

Ce procédé d'encapsulation consiste à faire réagir deux monomères (A et B) réactifs solubles respectivement dans chacune des phases d'une émulsion, l'un dans la phase dispersée, l'autre dans la phase dispersante, afin d'obtenir *in situ* une membrane de polymère à la surface des gouttelettes formées. Les principes actifs peuvent être hydrosolubles ou organosolubles.

Dans le cas des principes actifs organosolubles, la polycondensation se fait selon les étapes suivantes :

- le principe actif et le monomère organosoluble sont dissous dans un solvant organique,
- l'ensemble est ensuite versé dans une phase dispersante contenant un tensioactif,
- puis le monomère hydrosoluble est ajouté dans la phase aqueuse,
- les deux monomères réagissent à l'interface huile/eau pour former une membrane polymère.

Le Tableau 8 répertorie quelques exemples de polymères formés à partir de monomères hydrosolubles et organosolubles [65]:

Monomère hydrosoluble	Monomère organosoluble	Polymère formé
Diamine	Chlorure d'acyle (ou diacide)	Polyamide
Diol	Chlorure d'acyle (ou diacide)	Polyamide
Diamine	Dichloroformiate	Polyuréthane
Diamine	Diisocyanate	Polyurée

Tableau 8: Exemples de polycondensation interfaciale [65].

Ce procédé permet d'obtenir des microcapsules de taille comprise entre 0,5 μm et 100 μm selon la taille initiale des gouttelettes de l'émulsion. Les caractéristiques des microcapsules obtenues dépendent de différents paramètres :

- la vitesse d'ajout des monomères,
- les conditions d'agitation,
- la nature des monomères,
- la nature et la concentration des tensioactifs utilisés pour l'émulsion,
- la nature et la concentration du solvant organique.

Le taux d'encapsulation est de l'ordre de 80%. Arshady [72] décrit une méthode de polycondensation interfaciale qui permet d'encapsuler une protéine avec du nylon 6-10, utilisant l'hexaméthylène diamine comme monomère hydrosoluble, le chloroforme/cyclohexane comme la phase organique et le chlorure d'acide sébacoïque comme monomère organosoluble.

Par ce procédé, des huiles essentielles ont également été encapsulées par de la polyurée et/ou polyuréthane, en utilisant différents isocyanates, une di- ou polyamine et/ou un composé di- ou polyalcools [76] [77] [78].

II.2.3. Polymérisation en milieu dispersé

La polymérisation en milieu dispersé est basée sur la polymérisation radicalaire d'un ou plusieurs monomères dans un milieu aqueux ou organique. Elle peut être effectuée soit en émulsion ou en suspension dans le cas où le monomère est insoluble dans le milieu dispersant, soit en dispersion dans le cas où le monomère est soluble dans le milieu dispersant.

La polymérisation en émulsion peut être soit directe (huile dans eau) soit inverse (eau dans huile). La polymérisation en émulsion directe se déroule en quatre étapes :

- dispersion ou solubilisation du principe actif dans les monomères et formation de l'émulsion dans une phase aqueuse,
- initiation de la réaction à l'aide d'un amorceur hydrosoluble, légèrement soluble dans le monomère tel que le persulfate d'ammonium ou de potassium,
- formation des radicaux qui réagissent avec le monomère à la surface des micelles pour former des oligomères (nucléation),
- polymérisation et formation des microparticules dans les micelles.

La taille finale des particules est comprise entre 100 nm et 5 µm.

Dans le cas d'une polymérisation inverse, une phase aqueuse, contenant le principe actif à encapsuler, l'amorceur et le monomère, est émulsionnée dans une phase organique.

Pour la polymérisation en suspension, l'amorceur est soluble dans le monomère et les deux sont insolubles dans le milieu dispersant. Il se forme des microgouttelettes de

monomères maintenues en suspension par un agent de suspension. La polymérisation est amorcée et les microgouttelettes se transforment en microsphères. L'exemple de suspension de type huile dans eau le plus utilisé est la polymérisation en suspension du styrène. Dans cette polymérisation, un peroxyde sert d'amorceur et le polyalcool vinylique ou la polyvinyl pyrrolidone sert de stabilisant hydrophile.

La polymérisation en dispersion se déroule en quatre étapes :

- solubilisation du principe actif et des monomères dans une phase continue,
- ajout de l'amorceur et polymérisation,
- croissance des oligomères qui se précipitent à la surface du principe actif : formation d'agrégats qui constituent les nucléis,
- croissance des particules dans les nucléis.

La taille des particules varient entre 1 μm et 15 μm .

De nombreux facteurs interviennent dans l'encapsulation par polymérisation :

- le pH,
- la concentration en tensioactif,
- la température,
- la vitesse d'agitation,
- la vitesse d'ajout du ou des monomères,
- la solubilité des monomères dans le milieu,
- la force ionique.

Cette technique d'encapsulation permet d'obtenir des particules de taille comprise entre quelques dizaines de nanomètres et quelques dizaines de micromètres. Ce sont généralement des microsphères et le taux d'encapsulation est inférieur à 50 % [65].

Ce procédé de polymérisation en milieu dispersé a permis d'encapsuler des particules de noirs de carbone [79], des huiles essentielles [80]....

II.3. Procédés technologiques

Les procédés technologiques permettent de synthétiser des microcapsules ou des microsphères de taille très souvent supérieure à 50 μm . Parmi les différents procédés techniques, nous décrirons le spray-coating et le spray-drying, qui sont basés sur la microencapsulation en milieu dispersant gazeux.

II.3.1. Spray-Coating

Dans le cas d'une poudre de particules de principe actif, la microencapsulation se fait en plusieurs étapes :

- fluidisation de la poudre dans une colonne dans lequel circule un courant d'air ascendant. Le but de cette fluidisation est d'obtenir un mélange avec une concentration en particules constante,
- dispersion du matériau enrobant sous forme de gouttelettes à la surface des particules grâce à une buse de pulvérisation placée au sommet ou à la base de la suspension fluide,
- enrobage continu et homogène des particules. Les particules passent de façon successive et cyclique dans la zone de pulvérisation et d'expansion où le séchage a lieu.

Les particules subissent les étapes de mouillage, puis étalement et enfin séchage par évaporation du solvant qui contient les gouttelettes du matériau enrobant. Il se forme alors un film d'enrobage autour des particules.

Plusieurs facteurs interviennent pour obtenir un bon enrobage :

- paramètres de pulvérisation (taille des gouttelettes, débit, concentration de la formulation),
- paramètres de séchage (température de l'air, volume d'air de fluidisation...).

II.3.2. Spray-drying

Le spray-drying est une technique qui est réalisée en deux étapes :

- préparation d'une formulation liquide contenant un polymère et un principe actif,
- transformation de la formulation liquide en microparticules sèches par nébulisation.

Une buse d'atomisation pneumatique, ultrasonore ou rotative est utilisée pour la nébulisation et permet la formation d'un aérosol, qui est mis en contact avec un flux d'air chaud ou d'azote comprimé dans une chambre de dessiccation. Ce contact permet la formation des microparticules solides par séchage rapide par évaporation du solvant initial.

L'aérosol peut être soit une solution, soit une suspension soit une émulsion, ce qui permet d'obtenir soit des microsphères soit des microcapsules dont les tailles sont de l'ordre d'une dizaine de micromètres [65].

Les paramètres susceptibles d'influer l'encapsulation sont :

- la géométrie de la buse,

- la viscosité de la solution de départ,
- la formulation de la suspension ou de l'émulsion.

D. Conclusion

Ce chapitre a donné une vision globale sur les différents lubrifiants qui existent, ainsi que sur les différentes techniques d'encapsulation et les différentes émulsions.

Les lubrifiants se distinguent selon leurs origines et leurs états physiques. En effet, certains sont naturels issus d'animaux ou végétaux qui sont essentiellement constitués d'esters biodégradables et d'autres sont issus de la synthèse comme les hydrocarbures ou les dérivés du pétrole. Les lubrifiants utilisés dans l'industrie automobile sont les lubrifiants synthétiques et les polyalphaoléphines (PAO) sont utilisés comme huile pour moteurs et transmissions. Des additifs sont également utilisés dans les lubrifiants afin de leur apporter des propriétés supplémentaires (anti-usure, anticorrosion...).

Les émulsions sont des systèmes qui peuvent être utilisés pour l'encapsulation. Il existe différents types d'émulsions. En effet, les émulsions simples sont soit E/H ou H/E et les émulsions doubles sont E/H/E ou H/E/H. Pour obtenir une émulsion, il est nécessaire d'utiliser un ou plusieurs tensioactifs ioniques ou non-ioniques. Les tensioactifs non ioniques sont très souvent utilisés dans les formulations. La valeur de la balance hydrophile/lipophile (HLB) permet de choisir le tensioactif selon le type d'émulsion désirée (HLB élevé pour une émulsion H/E et faible pour E/H). Cependant, les émulsions ne sont pas stables dans le temps. Différents mécanismes physiques provoquent leurs instabilités (mûrissement d'Ostwald, coalescence, floculation, sédimentation ou crémage). Parmi les trois systèmes d'émulsion, la microémulsion est intéressante car elle se forme spontanément lorsque les constituants sont mélangés dans des quantités adéquates. Les synthèses de silice décrites dans le chapitre suivant seront réalisées à partir de microémulsions.

La microencapsulation peut être effectuée par différents. Les procédés physico-chimiques et technologiques permettent d'obtenir des microcapsules de quelques dizaines à quelques centaines de micromètres. Les procédés chimiques, comme la voie sol-gel, permettent d'obtenir des capsules de taille submicroniques.

Dans le cadre de l'application industrielle de cette étude, il est nécessaire de fabriquer des capsules qui doivent satisfaire plusieurs critères : ne pas être détériorées dans les bains, avoir des tailles sensiblement identiques et modulables de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres tout en ayant un taux d'encapsulation important, être incorporées

dans les dépôts. La coque doit avoir une épaisseur suffisante afin de ne pas casser lors de l'étape de dépôt mais pas trop élevée afin qu'il y ait rupture lors du serrage des vis. Compte tenu de ces critères, nous avons choisi de synthétiser des capsules ayant une coque solide en silice à partir de deux types d'émulsions (émulsion simple et émulsion multiple) en utilisant un procédé chimique qui semble être le procédé permettant d'obtenir des capsules de tailles les plus petites. Les résultats obtenus seront présentés aux chapitres III et IV.

CHAPITRE III
SYNTHESE,
FONCTIONNALISATION DE
PARTICULES DE SILICE EN VUE DE
LEUR INCORPORATION DANS UN
REVETEMENT

Chapitre III: Synthèse, fonctionnalisation de

particules de silice en vue de leur incorporation

dans un revêtement

Ce chapitre est consacré à la réalisation de la première stratégie que nous avons proposée pour atteindre les objectifs de la thèse. Il est divisé en trois parties. Dans la première partie nous avons d'abord synthétisé et caractérisé des nanoparticules de silice et mené une étude sur la dispersion et la stabilité en milieux acides et basiques. L'effet des paramètres de synthèse a été également étudié. Dans la deuxième partie, nous avons fonctionnalisé, par un organosilane, les nanoparticules de silice synthétisées afin de leur conférer la fonction lubrifiante. Dans la troisième partie, les nanoparticules fonctionnalisées ont été incorporées dans différents bains de traitement et des tests de coefficient de frottement ont été réalisés. L'ensemble des synthèses réalisées et des résultats obtenus est regroupé en annexe 1.

A. Synthèse des particules de silice

I. Choix de la silice

Ayant des propriétés anticorrosion intéressantes [1], la silice sous sa forme colloïdale est utilisée dans le domaine industriel pour le traitement de conversion sur les aciers zingués. Ce traitement est réalisé à un $\text{pH} \approx 2$ et la suspension de silice reste stable dans ce milieu acide vis-à-vis du phénomène d'agrégation. La Figure 28 [82] représente la stabilité d'une suspension colloïdale de silice en fonction du pH. Pour des pH compris entre 1 et 4, la suspension de silice colloïdale est dans un état métastable, c'est-à-dire qu'elle est cinétiquement stable (la vitesse pour atteindre l'état stable est très lente, voire quasi-nulle) et les particules n'ont pas tendance à s'agréger mais la suspension est thermodynamiquement instable (le système peut être perturbé à tout moment). Pour des pH compris entre 4 et 7, les particules de silice s'agrègent rapidement. Au-delà de pH 7, l'agrégation diminue jusqu'à la dissolution de la silice pour des pH très alcalins.

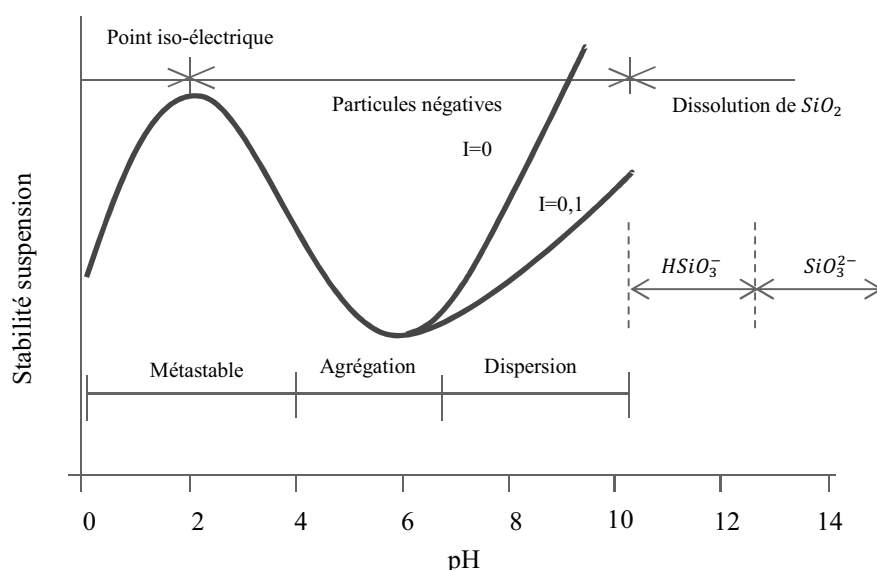


Figure 28: Stabilité d'une solution colloïdale de silice en fonction du pH pour une force ionique $I=0M$ et $I=0,1M$ [82].

L'utilisation des particules de silice a permis aux industriels de renforcer le pouvoir protecteur de la couche de passivation appliquée sur les aciers zingués. Le fait que les particules de silice ne s'aggrèraient pas à la fois à pH acide et à pH basique est intéressant pour leur dispersion soit dans les bains de conversion (pH 2), soit dans les bains de finition (pH 9). Notre choix se portera sur la synthèse de particules de silice de taille de l'ordre de la centaine de nanomètre. Elles serviront d'une part de support pour leur fonctionnalisation par des molécules à caractère lubrifiant et d'autre part de référence pour les caractérisations des capsules de silice contenant un lubrifiant.

II. Particules de silice

II.1. Généralités

La silice (SiO_2) est un minéral constitué de tétraèdres (SiO_4) qui sont liés entre eux par des ponts de type siloxane (Si-O-Si). En milieu aqueux, la silice réagit avec l'eau et différents types de groupements hydroxyles, majoritairement des silanols SiOH , sont formés à la surface des particules [81]. Elle peut être naturelle ou synthétique, cristalline (quartz, trydimite, cristobalite) ou amorphe. Selon les méthodes de synthèse, elle peut exister sous forme de fibres, de sols, de gels ou de particules, lui conférant ainsi un domaine d'application très large.

En effet, dans le cas des particules de silice colloïdales, les domaines d'applications sont la chromatographie, les céramiques, les pigments, les émulsions photographiques, les nanotechnologies, la vectorisation et l'auto-assemblage [83] [84] [85]. Elles sont également très utilisées dans de nombreux secteurs industriels tels que la pharmacie, la peinture, la photographie ou les cosmétiques [86] [87] [88] [89]. La synthèse de particules de silice colloïdales de diamètre et de distribution de tailles contrôlées est en constant développement. Ainsi la mise au point de protocoles peu onéreux, dans des conditions de chimie dite « douce », simples à développer industriellement et conduisant à une large gamme de matériaux fait toujours l'objet de nombreuses études.

Dans ce contexte, la synthèse des particules de silice par voie chimique (sol-gel, méthode de Stöber ...) s'est imposée comme une technique de choix par rapport à d'autres techniques, plus coûteuses, comme le broyage du matériau brut ne permettant pas un contrôle fin de la taille des particules.

II.2. Synthèse par voie sol-gel

L'appellation sol-gel est une contraction des termes « solution-gélification ». La première expérience sol-gel a été réalisée par le chimiste français Ebelman en 1845. Il remarqua que sous « l'action d'une atmosphère humide, un éther silicique se transforme progressivement en une masse solide transparente qui n'est autre que la silice comparable au cristal de roche le plus limpide » [90]. C'était la naissance du procédé sol-gel, mais il a fallu attendre plus d'un siècle pour que l'industrie verrière reprenne cette idée. En 1930, la firme allemande Shott Glaswerke utilise pour la première fois ce procédé pour fabriquer des récipients en verre puis des rétroviseurs. Puis le sol-gel connaîtra un essor considérable à la fin du 20^{ème} siècle et il s'étendra au domaine des céramiques, aux hybrides organo-minéraux et même aux biomatériaux. De nos jours, les chimistes utilisent cette voie de synthèse afin d'obtenir des matériaux non seulement à base de silicium, mais aussi de titane [91], d'argent, de zirconium [92]...

D'une manière générale, le procédé sol-gel est une voie de synthèse basée sur une polymérisation inorganique en solution. Les précurseurs de cette polymérisation sont des centres métalliques entourés de ligands de nature variée. Parmi les précurseurs les plus utilisés, nous pouvons citer les alcoxydes de forme $M(OR)_x$, où M est le métal et R un groupement alkyl (C_nH_{2n+1}). Dans le cadre de la thèse, les matériaux que nous avons synthétisés sont à base de silicium. Donc nous nous intéresserons principalement aux précurseurs de la silice qui sont des alcoxydes de formule générale $Si(OR)_4$, où R est un

groupement alkyle. Un des précurseurs de la silice très utilisé est le tétraéthoxysilane (TEOS), avec comme groupement alkyle (-CH₂-CH₃). Un autre précurseur, le tétraméthoxysilane (TMOS) est moins utilisé car la réaction d'hydrolyse en présence d'eau produit du méthanol qui est toxique.

Le schéma de la Figure 29 illustre la synthèse de silice par voie chimique pour obtenir des sols ou des gels [81]. Une succession de réactions d'hydrolyse (III.1) et de condensation (III.2 et III.3) des précurseurs conduit à la formation d'oligomères.

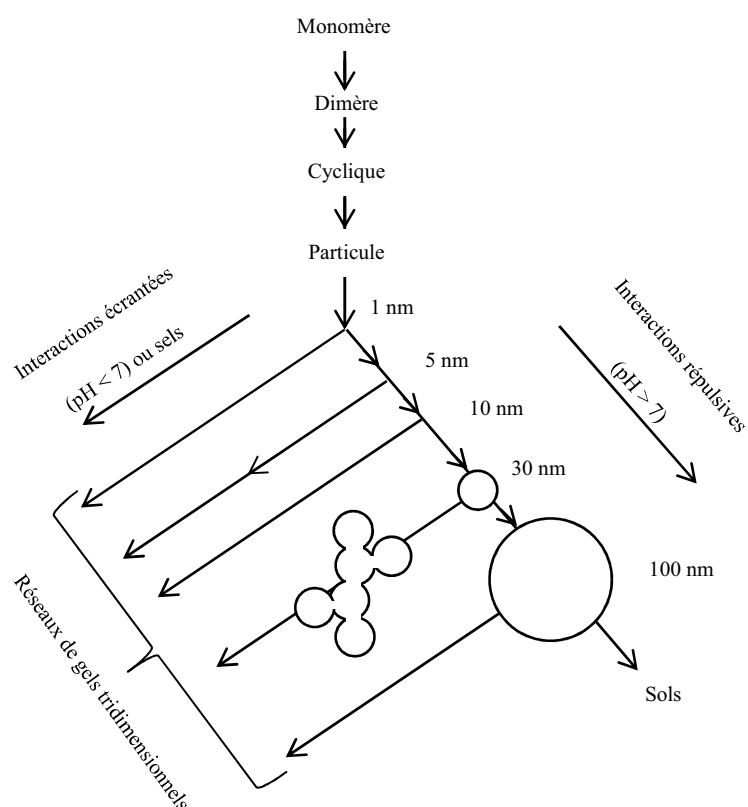
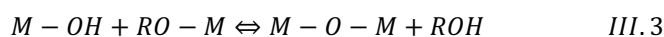
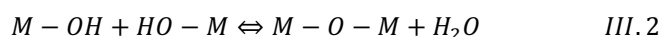
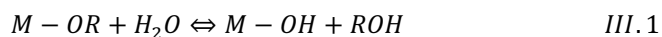


Figure 29 : Formation de sols et de gels de silice [81].

Lorsque le nombre de liaisons susceptibles d'être formées par les précurseurs dépasse deux, alors la polymérisation est tridimensionnelle. La taille des macromolécules formées n'a pas de limite et la polymérisation des précurseurs conduit à un « sol », qui est une

suspension de particules nanométriques (appelés aussi nucléi ou cluster) dans un liquide. Ensuite, selon les conditions opératoires, la croissance des particules conduit à des particules de taille bien définie ou à un gel (formé par des interconnexions entre les particules ou les polymères).

Dans ce procédé, appelé « chimie douce », expression introduite par Livage en 1977, les synthèses sont réalisées à température ambiante et sous pression atmosphérique à partir de réactifs et de solvants peu toxiques. Elles représentent une alternative aux méthodes à haute température coûteuse en énergie.

II.3. La silice colloïdale

II.3.1. Définitions

Les colloïdes sont des particules dont la taille est comprise entre le nanomètre et quelques micromètres. La norme ISO TS27687 définit les nanoparticules comme étant des particules dont le diamètre est inférieur à 100 nm [93]. Les particules sont dites monodisperses si leurs tailles sont identiques sinon elles sont dites polydisperses. En pratique, nous considérerons que les colloïdes sont monodisperses si l'écart-type des diamètres des particules, c'est-à-dire la dispersion en taille des particules, est inférieur à 10 % de la taille moyenne.

Une suspension (ou dispersion) colloïdale de silice (appelée aussi silice colloïdale) est un système dans lequel des particules de silice de taille colloïdale sont dispersées dans un liquide. La suspension sera dite stable si les particules ne s'agrègent pas et s'il n'y a pas de sédimentation. Les différentes interactions entre particules qui peuvent conduire à une répulsion ou une attraction entre particules sont décrites au paragraphe III. Une suspension de particules stable est appelée « sol » [82]. Dans les sols de silice, la taille des particules est comprise entre le nanomètre et la centaine de nanomètres. A cette échelle de taille, dans des conditions où les particules ne s'agrègent pas, le mouvement brownien l'emporte sur l'effet de la gravité. Les phénomènes de sédimentation (si la densité des particules est supérieure à celle de la solution) ou de flottation (si la densité des particules est inférieure à celle de la solution) ne sont pas observés.

II.3.2. Synthèse de particules de silice

Dans les années 1860, Graham [94] propose le terme de « colloïde ». En 1956, Kolbe [95] a réalisé pour la première fois la synthèse de silice colloïdale. Dans sa publication de 1968, Stöber [96] décrit la synthèse de billes de silice nanométriques par une réaction d'hydrolyse et de condensation de tétraéthoxysilane (TEOS) et du tetraméthoxysilane (TMOS) dans une solution aqueuse alcoolique en milieu basique. Cette synthèse connue sous le nom de procédé Stöber a permis d'élaborer pour la première fois des colloïdes de silice monodisperses et de tailles contrôlées de 50 à 2000 nm (Figure 30).

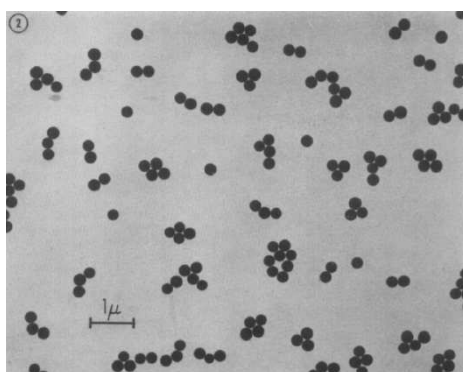


Figure 30: Image MET (Microscopie électronique en transmission) de silice colloïdale monodisperse élaborée par Stöber et al. [96].

Cette synthèse, à l'origine de nombreuses études a été très largement reprise et améliorée. En effet, en 1988, Bogush et Zuboski [97] ont synthétisé des particules de 40 nm à plusieurs micromètres par la réaction d'hydrolyse et de condensation du TEOS dans l'éthanol. Dans cette variante (appelée procédé « semi-batch ») du procédé de Stöber (parfois appelée procédé « batch »), l'apport continu et contrôlé du précurseur de silice a permis la croissance des nanoparticules de silice [97] [98]. D'autres procédés ont été mis au point par modification du procédé de Stöber : modification de la température de synthèse [99], utilisation d'un électrolyte [100] [101], utilisation d'ultrasons [102]. Le milieu de synthèse pour ces procédés est monophasique. D'autres procédés qui font intervenir des milieux biphasiques ont également été développés. En effet, dans les années 1990, le procédé de microémulsion inverse eau dans huile (E/H), sera le deuxième procédé le plus répandu après le procédé de Stöber [103] [104] [105].

La microémulsion a permis, en 1990, à Osseo-Asare et Arriagada [106] d'obtenir des nanoparticules de silice sphériques et monodisperses à partir de l'hydrolyse du TEOS, en

présence d'un tensioactif non ionique l'igepal CO-520(NP-5). Ce procédé a été repris Bagwe et *al.* en 2004 [107], en utilisant un autre tensioactif non-ionique, le triton X-100.

II.3.3. Synthèse par voie microémulsion

Le procédé par voie microémulsion eau dans huile (E/H) [107], sera privilégié au cours de cette thèse pour la synthèse des nanoparticules de silice.

Ce procédé, nécessitant très peu d'énergie, est relativement simple à réaliser et avec de très petites quantités de réactifs. En effet, les gouttelettes d'eau dans l'émulsion constituent des nanoréacteurs. Il permet d'obtenir des particules sphériques dont la taille va dépendre de la taille des gouttelettes. Suivant le cahier des charges de la thèse, l'objectif de cette étude est d'obtenir des particules d'une centaine de nanomètres et d'ajuster cette taille en fonction de l'application.

Le tensioactif utilisé pour la synthèse des nanoparticules de silice est le triton X-100 (Figure 31), qui est un tensioactif non-ionique obtenu par réaction de l'oxyde d'éthylène avec l'octylphenol. A température ambiante, il est sous forme liquide incolore et sa valeur HLB est de 13,4. D'après Hait *et al.* [108] la CMC du TritonX-100 est de l'ordre de $2.4 \cdot 10^{-4}$ mol/L à 22°C. Deux mesures ont été effectuées au laboratoire avec un tensiomètre (Krüss) selon la méthode de Wilhelmy (lame de platine). La CMC est de $2.5 \cdot 10^{-4}$ mol/L à 20°C.

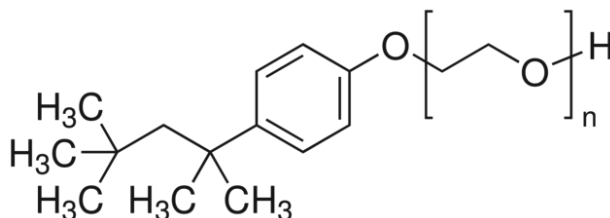


Figure 31 : Triton X-100, $n = 9,5$, HLB = 13,4.

La synthèse par voie microémulsion se fait en trois étapes (Figure 32).

La première étape consiste à obtenir une microémulsion eau dans huile (E/H) en mélangeant le cyclohexane (phase huileuse) avec de l'eau (phase aqueuse), en présence d'un tensioactif non ionique (triton X-100) et d'un co-tensioactif (hexanol). Ainsi nous obtenons des fines gouttelettes d'eau, qui serviront de nanoréacteurs pour la synthèse des nanoparticules de silice.

La deuxième étape consiste à ajouter l'ammoniaque qui va jouer le rôle de catalyseur de condensation en rendant le milieu basique.

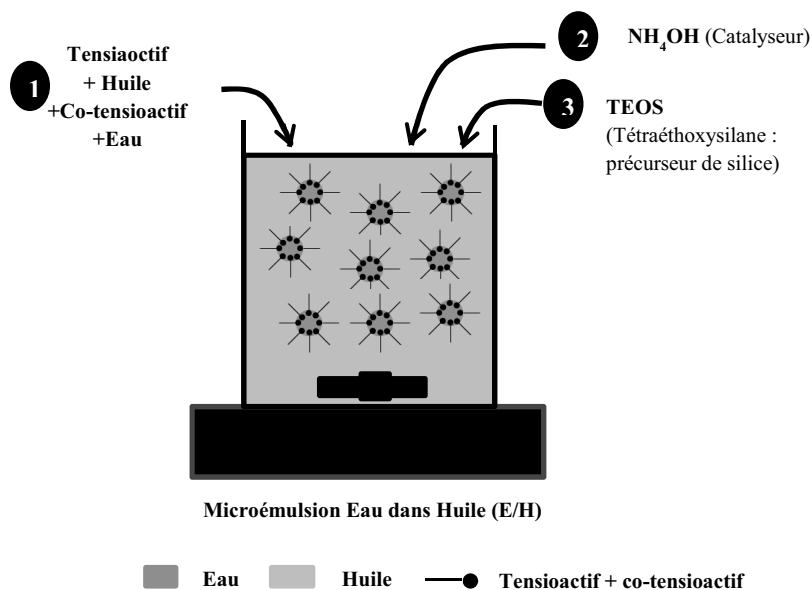


Figure 32: Protocole de synthèse des nanoparticules de silice.

La troisième étape consiste à ajouter un précurseur de la silice, le TEOS (tetraéthoxysilane), afin que les réactions de polymérisations inorganiques (hydrolyse et condensation) se déroulent (Figure 33 et Figure 34):

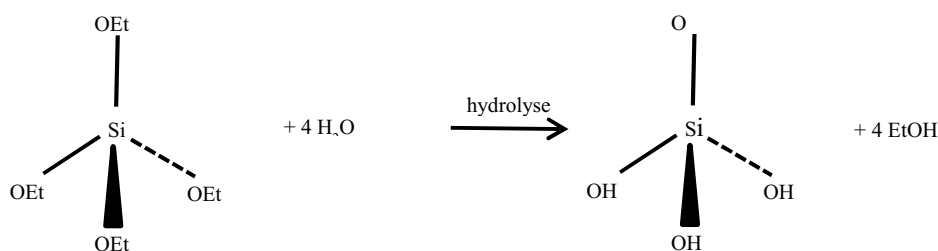


Figure 33: Hydrolyse du TEOS.

Au cours de cette étape d'hydrolyse, la substitution de groupements alcoxydes par des groupements hydroxyles induit la formation de silanols (SiOH) et la libération de molécules d'éthanol.

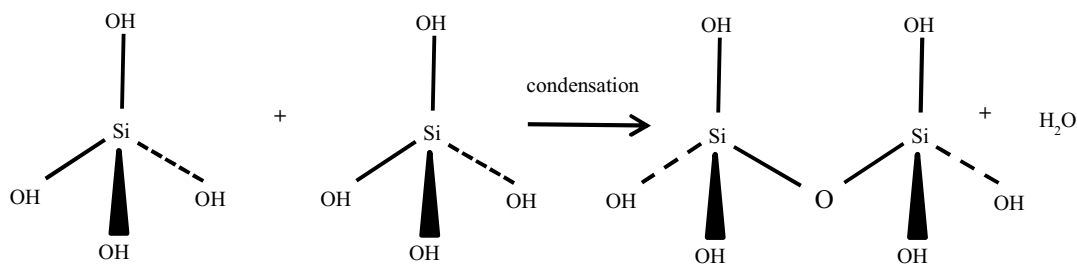
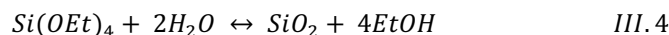


Figure 34 : Condensation de silanols.

La condensation de groupements silanols induit la formation de ponts siloxanes (Si-O-Si) et la libération de molécules d'eau. Le TEOS ayant quatre groupements éthoxy, la polymérisation peut avoir lieu dans les trois dimensions.

La réaction totale peut donc s'écrire :



La formation et la croissance des nanoparticules de silice se fait selon deux processus de polymérisation [25] par fusion puis fission dynamique des gouttelettes d'eau entourées de tensioactifs (Figure 35).

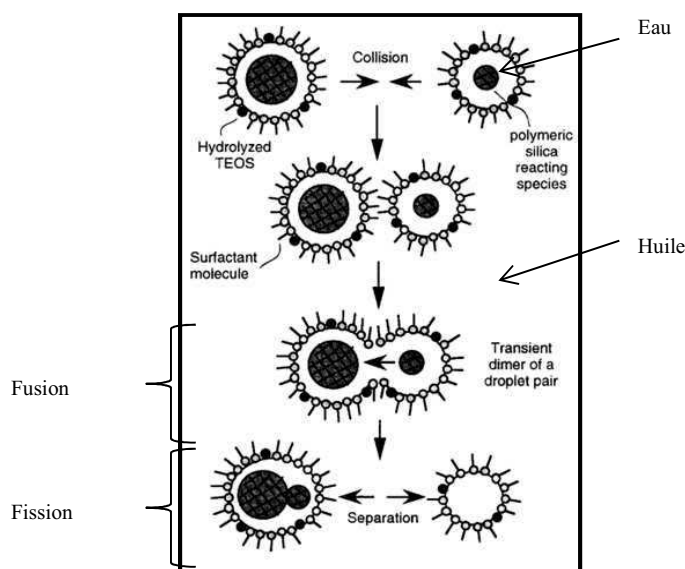


Figure 35: Représentation schématique du mécanisme de formation des nanoparticules de silice par voie microémulsion [25].

Au cours de ces processus, la collision entre deux gouttelettes de la microémulsion induit la formation d'un canal entre les gouttelettes par déformation de la couche de tensioactifs. Ainsi, un échange de matière peut avoir lieu entre les gouttelettes (eau, espèces réactives) et induire des réactions de polymérisation. Toutefois, plus les particules grossissent, plus les films de tensioactifs doivent se déformer pour permettre la formation des canaux. Il existe donc une taille critique, à partir de laquelle les espèces polymères forment un germe stable qui est confiné dans une gouttelette individuelle. Ces germes adsorbent des monomères ou des oligomères de silice et croissent en nanoparticules de silice.

La dualité nucléation/croissance, qui intervient dans la synthèse de particules de silice dépend de plusieurs facteurs tels que la nature du solvant, l'agitation, la température, le pH de la solution...

III. Stabilité des dispersions colloïdales

Les dispersions colloïdales sont caractérisées par leur stabilité. Dans le cas où les particules s'agrègent les phénomènes de sédimentation ou de flottation seront observés. Ils n'apparaissent pas instantanément mais progressivement. La vitesse de sédimentation de la particule en suspension dans un liquide est donnée par la loi de Stokes :

$$v = \frac{2(\rho_P - \rho_L)ga^2}{9\eta} \quad \text{III.5}$$

Avec

- ρ_P : masse volumique de la particule,
- a : rayon de la particule,
- ρ_L : masse volumique du liquide dans lequel les particules sont en suspension,
- η : viscosité du liquide.

Selon cette loi, la vitesse de sédimentation sera d'autant plus rapide que la taille des particules augmente.

La stabilité d'une dispersion dépend donc du bilan des forces d'interactions entre les particules. La théorie **DLVO**, développée indépendamment dans les années quarante par l'école russe (**Derjaguin** et **Landau**) et par l'école hollandaise (**Verwey** et **Overbeek**), est basée sur la somme des forces d'interactions attractives de dispersion (van der Waals) et répulsives d'origine coulombienne [109] [110]. Les interactions sont décrites généralement en terme d'énergie : une énergie potentielle d'interaction positive correspond à des forces d'interaction répulsives tandis qu'une énergie potentielle d'interaction négative correspond à des forces d'interaction attractives. Cette théorie ne prend pas en compte les interactions spécifiques telles que la répulsion stérique, la solvatation, la liaison hydrogène. Nous ne présenterons ici que les expressions les plus simples des énergies de van der Waals et de double-couches. En effet, il s'agira d'estimer l'énergie totale d'interactions entre particules, considérées comme des sphères dures.

III.1. Interactions de van der Waals

Les interactions de van der Waals regroupent trois types d'interactions entre les dipôles permanents ou induits des molécules et des atomes : interactions de Debye entre deux dipôles permanents, interactions de Keesom entre un dipôle permanent et un dipôle induit et interactions de London entre dipôles induits. Cette dernière constitue la contribution principale aux interactions de van der Waals. Ces interactions, dites de dispersion,

proviennent de la fluctuation des nuages électroniques des atomes qui entraînent l'apparition de dipôles instantanés. Pour un atome, la variation de ces dipôles génère une onde électromagnétique qui se propage dans l'espace entourant l'atome et induit la création de dipôles au niveau des atomes voisins qui, à leur tour, interagissent avec le nuage électronique de l'atome initial. Ces interactions, en général attractives, entrent toujours en compte, même dans le cas de molécules ou d'atomes neutres.

Les interactions de van der Waals entre particules dépendent de la forme et de la nature des particules, de leur distance de séparation ainsi que de la nature du liquide dans lequel elles sont dispersées. L'énergie d'interactions de van der Waals pour deux particules de rayon a , distantes de h , peut être estimée par l'équation [111] :

$$V_{vdW} = -\frac{A_{121}a}{12h} \quad III.6$$

A_{121} est la constante d'Hamaker effective, qui traduit la différence de polarisabilité entre le matériau et la solution. Pour des particules immergées dans l'eau, cette constante est comprise entre 10^{-21} J et 5.10^{-20} J [112]. La valeur choisie de la constante de Hamaker aura un impact important dans le calcul de l'énergie d'interaction. Pour deux corps d'un même matériau 1, immergés dans un milieu 2, la constante d'Hamaker peut être calculée par la relation [113]:

$$A_{121} = \left(A_{11}^{1/2} - A_{22}^{1/2}\right)^2 \quad III.7$$

avec

- A_{11} la constante d'Hamaker du milieu 1
- A_{22} la constante d'Hamaker du milieu 2.

L'effet retard peut être pris en compte, c'est-à-dire le temps de propagation de l'onde électromagnétique [114].

Pour les sphères différentes, de rayons a_1 et a_2 , la valeur de a dans l'expression ci-dessus sera :

$$a = \frac{2a_1a_2}{(a_1 + a_2)} \quad III.8$$

III.2. Interactions électrostatiques de double couche

Lorsque les particules de silice sont dispersées dans une solution, leurs surfaces se chargent. Cette charge est due à l'ionisation de groupements chimiques situés à la surface des particules, ou à l'adsorption d'ions, de tensioactifs ioniques ou de polymères. Le modèle de

Gouy-Chapman [115] [116] qui correspond à un système à double couche, décrit d'une façon simple l'interface particule/solution (Figure 36).

Cette double couche électrique est composée de la couche interne, la plus proche de la surface, appelée également couche de Stern ou couche compacte et de la couche diffuse.

La couche de Stern est constituée d'ions de charges opposées à celles de la surface. Les ions ayant une charge de même signe que la surface sont légèrement éloignés dans la couche diffuse située après le plan de Stern. Dans la couche diffuse, les forces électrostatiques et la diffusion sont en compétition afin de déterminer la distribution ionique.

Afin de modéliser les interactions entre particules, il est nécessaire de connaître la variation du potentiel dans la couche diffuse. En considérant que la distribution des différentes espèces présentes dans la couche diffuse en fonction de la distance au plan de Stern peut être décrite par une distribution de Boltzmann, il est possible d'exprimer la variation de charge dans cette couche. L'équation de Poisson permet de relier le potentiel à la charge.

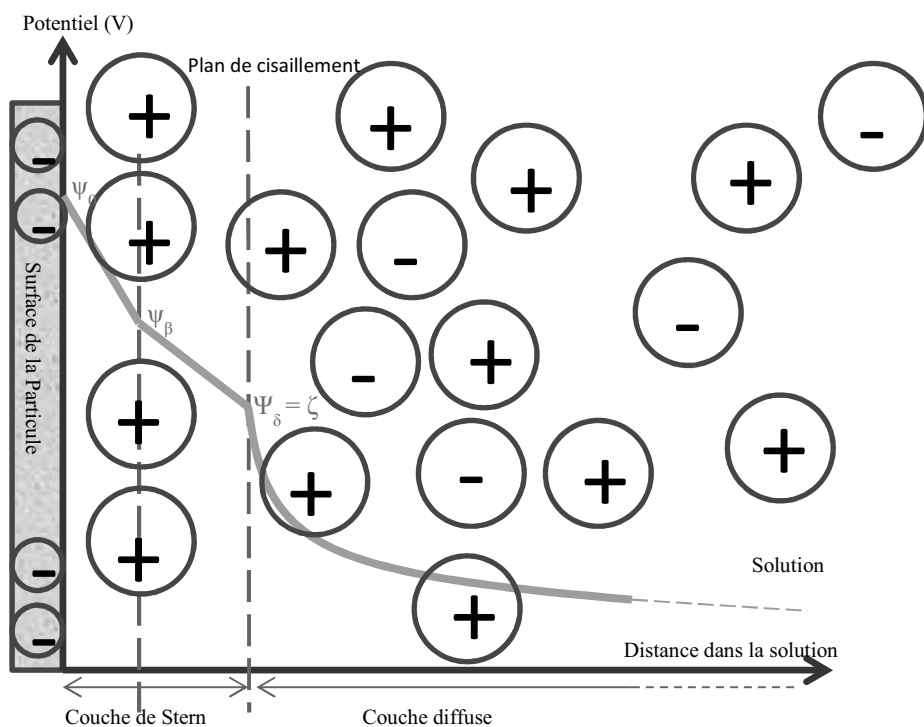


Figure 36: Modèle d'une double couche électrique à la surface d'une particule colloïdale d'après Goodwin [117].

Finalement, par combinaison des différentes équations (distribution de Boltzmann, expression de la charge et équation de Poisson), on aboutit à l'expression de Poisson-Boltzmann :

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{e}{\varepsilon} \sum_i Z_i n_{i0} e^{\frac{Z_i e \psi(x)}{kT}} \quad III.9$$

Avec

- ψ : le potentiel électrique,
- e : la charge de l'électron,
- ε : la permittivité du milieu,
- Z_i : la valence des ions i ,
- n_{i0} : la densité des ions i ,
- k : la constante de Boltzmann,
- T : la température.

Cette équation n'a pas de solution générale mais peut être résolue dans certains cas limites. Dans le cas de sphères ou de surface plane, l'équation peut être réduite à une dimension et si les potentiels sont faibles $\frac{Z_i e \psi(x)}{kT} \ll 1$, on obtient la solution de Debye-Hückel :

$$\psi(x) = \psi_d \exp(-Kx) \quad III.10$$

avec

- x : la distance au plan d,
- K : la constante de Debye (en m^{-1}),
- ψ_d : le potentiel dans le plan d.

Le potentiel dans la couche diffuse décroît exponentiellement. Le potentiel zêta, déterminé à partir de la mesure de la mobilité électrophorétique (voir chapitre I, paragraphe C.IV.4) est assimilé au potentiel ψ_d .

$$K = \left(\frac{2000 F^2 I}{\varepsilon_0 \varepsilon_r R T} \right)^{1/2} \quad III.11$$

avec

- F : la constante de Faraday (96500 C/mol),
- R : la constante des gaz parfaits (8,314 J/K.mol)

- I : la force ionique (en mol/L dans cette expression).

La force ionique I dépend de la concentration et de la charge des ions :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i a C_i Z_i^2 \quad III.12$$

avec

- Z_i : la valeur des ions i
- C_i : leur concentration (mol/L).

Lorsque deux particules se rapprochent l'une de l'autre, les couches diffuses se superposent (Figure 37). Il y a alors accumulation d'ions entre les surfaces des particules ce qui se traduit par une variation du potentiel chimique pour chaque type d'ions dans cette zone par rapport à celui dans la solution loin des surfaces. Cela conduit à l'apparition d'une pression osmotique qui s'oppose au rapprochement des deux objets et par conséquent à une interaction répulsive. A cet effet osmotique s'ajoute la contribution électrostatique qui résulte de la charge des particules. Le bilan de ces énergies d'interaction conduit à des forces répulsives.

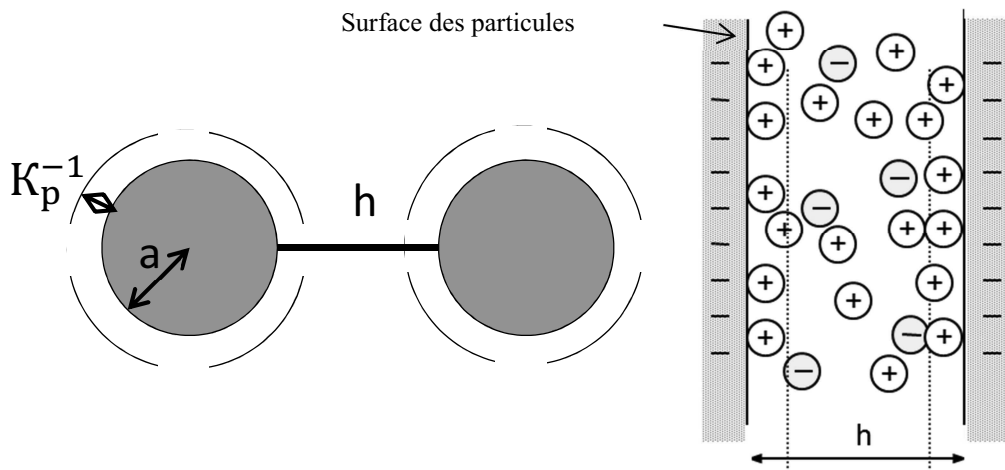


Figure 37 : Interactions particule/particule en présence de la double couche d'épaisseur K_p^{-1} [118].

En 1940, Derjaguin [119] a introduit une méthode permettant de calculer les interactions entre deux sphères à condition que la distance qui sépare les deux sphères soit inférieure aux rayons des particules ($h \ll a$) et la portée des interactions inférieure aux rayons des particules ($\kappa a \gg 1$).

En s'appuyant sur l'approximation de Derjaguin, Hogg *et al.* [120] ont obtenu l'expression suivante de l'énergie d'interaction de deux particules de même rayon a , à

condition que des potentiels soient inférieurs à 60 mV et restent constants lorsque les particules se rapprochent l'une de l'autre.

$$V_{EDL} = \frac{a\varepsilon}{4} \left\{ 2\zeta_1\zeta_2 \ln \frac{1 + e^{-Kh}}{1 - e^{-Kh}} + (\zeta_1^2 + \zeta_2^2) \ln[1 - e^{-2Kh}] \right\} \quad III.13$$

avec ζ_1 et ζ_2 les potentiels zêta respectivement des particules 1 et 2.

Si le potentiel zêta des particules est de même signe, les interactions électrostatiques de double couche sont répulsives.

Pour deux particules de même signe et de potentiel zêta identique, l'expression s'écrit :

$$V_{EDL} = \frac{a\varepsilon}{4} \left\{ 2\zeta^2 \ln \frac{1 + e^{-Kh}}{1 - e^{-Kh}} + 2\zeta^2 \ln[1 - e^{-2Kh}] \right\} \quad III.14$$

III.3. Energie totale d'interaction

L'énergie totale d'interaction est la somme des interactions de van der Waals et des interactions de double couche :

$$V_{tot} = V_{vdW} + V_{EDL} \quad III.15$$

La Figure 38 représente les énergies d'interaction attractive de van der Waals, répulsive de double couche et la combinaison des deux interactions en fonction de la distance entre les deux surfaces des particules.

L'énergie totale (trait plein) est attractive à faible distance. La présence d'un minimum primaire (Wp) montre que les interactions attractives sont très fortes par rapport aux interactions répulsives, les particules s'agrègent irréversiblement. La présence d'un maximum primaire, appelé barrière de potentiel indique que les interactions répulsives deviennent plus fortes que les interactions attractives. L'agrégation des particules dépend dans ce cas de sa valeur. A plus grande distance, la courbe représente un minimum secondaire (Ws) et les interactions attractives redeviennent dominantes par rapport aux interactions répulsives. Dans ce cas, les particules dans la solution s'agrègent mais de façon réversible. Lorsque la force ionique augmente (courbe de a à e dans l'encart de la Figure 38), la barrière de potentiel diminue ce qui peut entraîner l'agrégation de particules. Dans les bains industriels, la force ionique étant très élevée, l'énergie totale d'interactions correspondra à la courbe e sur la Figure 38.

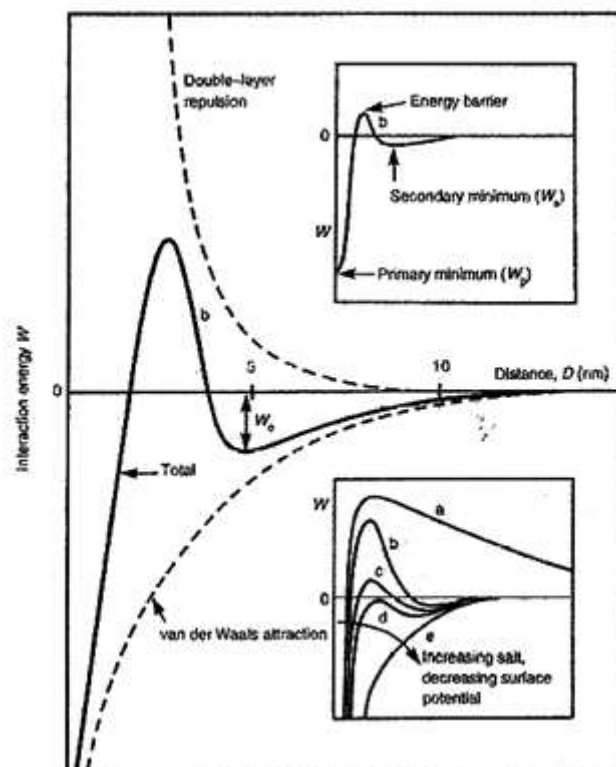


Figure 38: Profil de l'interaction DLVO en fonction de la distance, d'après Israelachvili [121].

IV. Synthèse de silice colloïdale et caractérisations

IV.1. Synthèse par voie microémulsion

IV.1.1. Protocole de synthèse

La liste des produits utilisés pour la synthèse, leur degré de pureté et les fournisseurs sont donnés dans le Tableau 9. L'eau nécessaire pour la réaction est purifiée par un système Milli-Q (Millipore), sa résistivité est de 18,2 MΩ/cm.

Du cyclohexane est ajouté dans un flacon contenant un tensioactif, le triton X-100, et mis en agitation sur un agitateur magnétique à une vitesse de rotation de 400 rpm pendant 10 minutes. Puis le co-tensioactif (hexanol), l'eau, l'ammoniaque et le TEOS sont ajoutés, en respectant le même temps d'agitation de 10 minutes entre chaque ajout. Le mélange est ensuite laissé en agitation pendant 24h afin que les particules de silice se forment.

Le Tableau 9 regroupe la liste des produits utilisés pour la synthèse des particules de silice.

Nom des produits	Formule	Pureté	Fournisseur
Triton X-100	$C_{34}O_{62}O_{11}$	solution	Acros Organics
Cyclohexane	C_6H_{12}	>99%	Fisher Scientific
Hexanol	$C_6H_{14}O$	99%	Fisher Scientific
Ammoniaque	NH_4OH	35%	Fisher Scientific
TEOS	$C_8H_{20}O_4Si$	98%	Acros Organics

Tableau 9 : Liste des produits utilisés pour la synthèse des particules de silice.

Afin de casser l'émulsion et de récupérer les particules formées, une série de lavage à l'éthanol et l'eau Milli-Q est ensuite effectuée. Deux techniques de lavages ont été adoptées : la sédimentation et la centrifugation.

- Sédimentation : un volume d'éthanol est ajouté dans la suspension, puis après 10 minutes d'agitation, le mélange est laissé en décantation, le surnageant est alors enlevé. L'opération est répétée trois fois, afin d'éliminer toute trace de résidu de synthèse. Au dernier lavage (avec l'eau Milli-Q), soit les particules sont laissées sous forme de suspensions colloïdales, soit elles sont séchées. En effet, selon le moyen de caractérisation qui sera utilisé, les particules doivent être dispersées en solution ou sous forme de poudre.
- Centrifugation : les 1^{er}, 2^{ème} et 3^{ème} lavages consistent en un ajout d'éthanol dans la suspension, d'une agitation magnétique pendant 10 min puis de la centrifugation et enfin du retrait du surnageant. 4^{ème} lavage : ajout d'eau Milli-Q, agitation magnétique pendant 10 min, centrifugation et retrait du surnageant.

Les séries de lavages effectuées à l'aide de la centrifugation sont beaucoup plus rapides que celles effectuées par sédimentation. La centrifugeuse utilisée est un appareil de marque Beckman Coulter. Cette technique permet de séparer les particules de la phase liquide dans laquelle elles sont en suspension. En effet, la rotation provoque l'apparition d'une force centrifuge, qui va augmenter la gravité g et entraîner les particules de silice, plus denses que la solution, au fond des tubes de centrifugation (Figure 39).

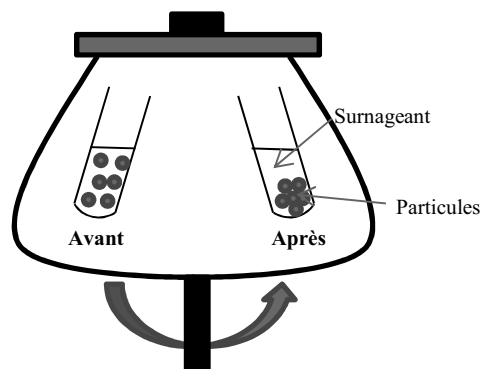


Figure 39: Centrifugation.

Le rotor utilisé est de type JA-20, pouvant contenir 8 flacons et pouvant atteindre une vitesse de rotation maximum de 20000 tours / min. La centrifugation a été effectuée pendant 10 min à 20 °C à cette vitesse maximale.

IV.1.2. Caractérisations

IV.1.2.1. Taille et morphologie des particules

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée afin de déterminer la taille et la morphologie des particules de silice synthétisées. Après séchage, les particules sont déposées sur un porte-échantillon, puis recouvertes d'une fine couche d'or avant observation au MEB. La Figure 40 montre les images obtenues avec le microscope JEOL GSM 5600 pour deux échantillons de particules synthétisées en suivant le même protocole. Dans les deux cas, les particules sont sphériques et monodisperses. La taille moyenne est de l'ordre de 105 nm avec un écart type de 6 nm (mesure sur une quarantaine de particules).

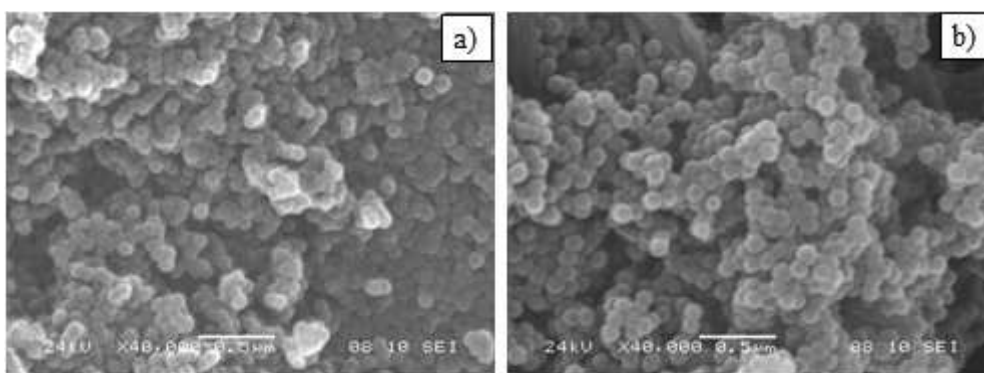


Figure 40: Images MEB des particules de silice de deux échantillons a) et b).

Les particules sont sous forme d'agrégats mais l'observation au MEB ne nous permet pas de savoir si la formation des agrégats a lieu pendant la synthèse ou si elle est due au séchage des particules après les étapes de lavages.

Afin de lever cette incertitude, nous avons mesuré les tailles des particules par diffusion dynamique de la lumière (Figure 41).

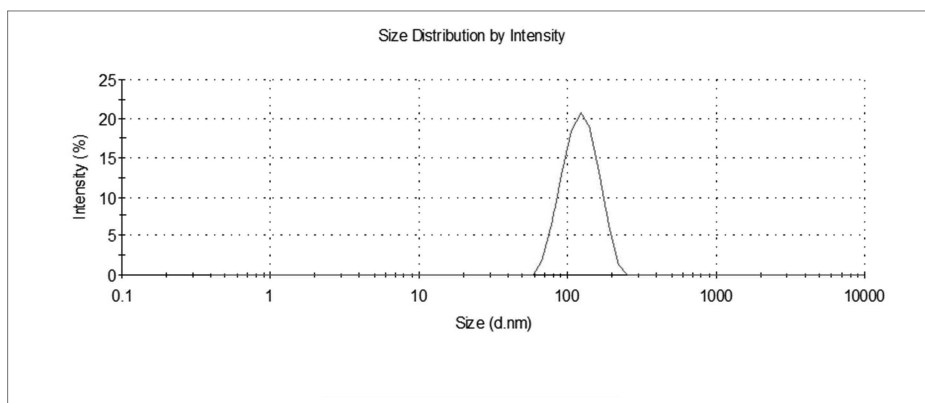


Figure 41 : Taille des particules de silice obtenue par DLS (Zetasizer Nano ZS, Malvern).

Après la synthèse et les étapes de lavage, les particules sont laissées en suspension dans l'eau Milli-Q (pH 6), puis les tailles sont mesurées par DLS, en ajustant correctement la concentration et l'opacité de la solution colloïdale. Le diamètre hydrodynamique obtenu par DLS (Figure 41) est de 134 nm.

Cette technique prend en compte l'épaisseur de la couche diffuse, qui dans ce cas serait de $(134-105)/2$ soit environ 15 nm. En utilisant l'équation (III.11), cette valeur correspondrait à une force ionique de $4.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ qui est due aux ions provenant de la synthèse (ceux provenant de l'ammoniaque). Après synthèse et lavages, les particules sont bien dispersées.

IV.1.2.2. Reproductibilité des synthèses de silice

Des synthèses ont été effectuées par différents expérimentateurs, le Tableau 10 regroupe une partie des résultats obtenus par DLS et/ou MEB. La majeure partie des synthèses de particules de silice (environ une trentaine) ont été réalisées dans le cadre de cette thèse selon le procédé utilisé par Bagwe et *al.*, quatre exemples sont indiqués dans le tableau (Expérimentateur 1).

Des étudiants de licence dans le cadre d'un travail d'étude au laboratoire (Expérimentateur 2) et un ingénieur impliqué dans le projet IZAC (Expérimentateur 3) ont également effectué des synthèses en suivant le même protocole.

	Exp1				Exp.2			Exp. 3		
	Lot1	Lot2	Lot3	Lot 4	Lot5	Lot6	Lot7	Lot8	Lot9	Lot10
Diamètre hydrodynamique (nm)	134	—	—	126	206	189	87	110	182	129
Indice de polydispersité	0,341	—	—		0,352	0,346	0,083	0,238	0,427	0,118
Diamètre (MEB) (nm)	103 ± 6	104 ± 6	105 ± 6	103 ± 8	—	—	—	—	—	67 ± 3

Tableau 10 : Résultats obtenus par DLS et/ou MEB.

Dans tous les cas, les mesures par DLS montrent un seul pic centré autour de la centaine de nanomètres. Les tailles mesurées au MEB pour l'expérimentateur 1 sont bien reproductibles. Ce procédé de synthèse permet bien l'obtention de particules sphériques et monodisperses. Cependant selon l'expérimentateur, la taille moyenne des particules varie d'une synthèse à une autre (de 70 à 100 nm). Par exemple, le lot 9 réalisé par l'expérimentateur 3 a été observé en utilisant un MEB à effet de champ (Quanta 450W), le diamètre moyen des particules de silice est de l'ordre de 70 nm (Figure 42). Ce MEB étant localisé dans une salle blanche, les particules ont été dispersées dans de la résine (visible sur les images) pour éviter de polluer la colonne.

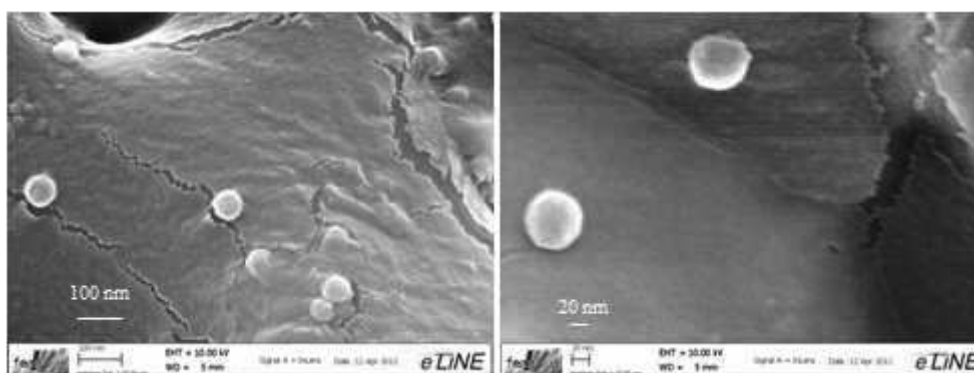


Figure 42 : Images MEB à effet de champ des particules de silice.

IV.1.2.3. Potentiel zêta des particules

Des solutions à différents pH, variant de 2 à 12, sont préparées en ajustant le pH avec une solution d'HCl et de NaOH. Les particules (séchées) sont dispersées dans de l'eau Milli-Q jusqu'à obtention d'une suspension mère opalescente. Quelques microlitres de la suspension mère (pH 6) sont ajoutés dans les solutions à différents pH et à une force ionique, ajustée avec NaCl, à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Ces suspensions sont alors placées dans un bain à ultrasons pendant cinq minutes, puis laissées en agitation. Après environ 12h, le pH est réajusté si nécessaire et les mesures de potentiel zêta sont effectuées. La Figure 43 représente le potentiel zêta, à différents pH, des particules de silice que nous avons synthétisées. Nous remarquons que le point de charge nulle est situé vers $\text{pH} \approx 2,8$. A pH 2 le potentiel zêta est positif (+5 mV). Pour un pH variant de 3 à 12, le potentiel zêta est négatif et décroît régulièrement jusqu'à une valeur de -60 mV. Ce changement de signe du potentiel zêta est dû au caractère amphotère des groupements silanols présents à la surface de la silice. En effet, selon le pH, les réactions suivantes peuvent avoir lieu à la surface des particules :

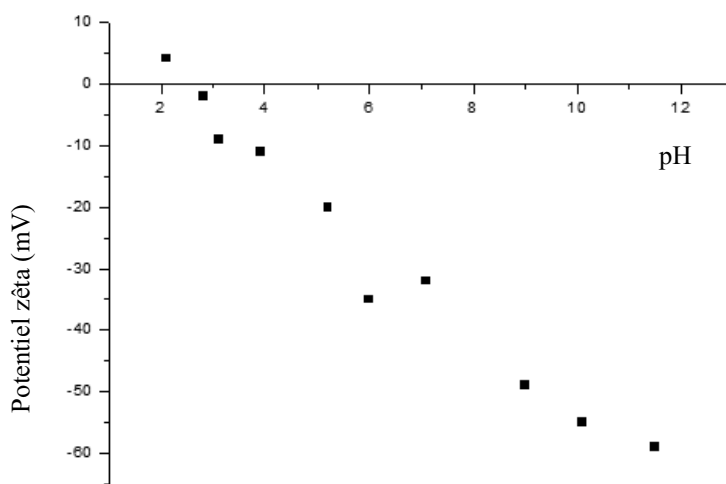
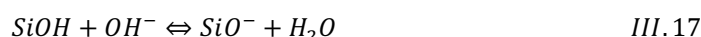


Figure 43: Courbe de variation du potentiel zêta des particules de silice en fonction du pH.

La courbe que nous avons obtenue est en accord avec la littérature :

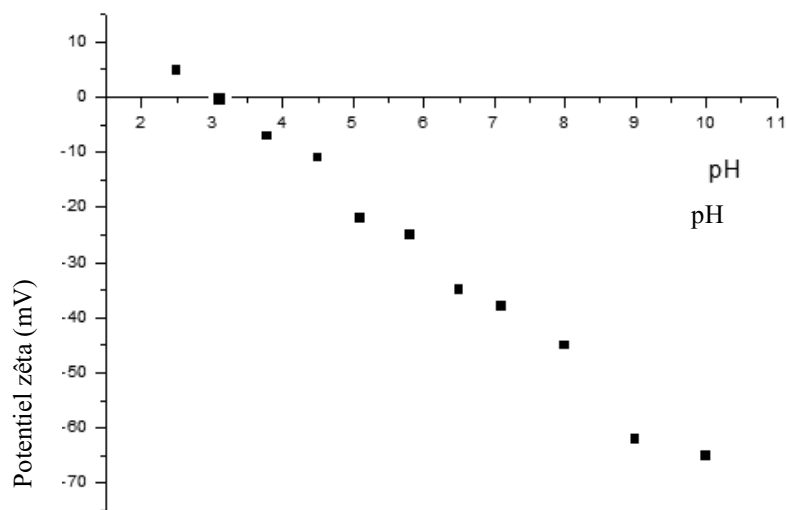


Figure 44: courbe de variation du potentiel zêta des particules de silice en fonction du pH [122].

En effet, nous pouvons voir sur la Figure 44 que la variation de potentiel zêta de particules de silice synthétisées par Schwarz et *al.* en utilisant la méthode de Stöber est similaire à celle que nous avons obtenue [122]. Par exemple, la valeur du potentiel zêta à pH 8 est égale à -45 mV, valeur proche de celle que nous avons déterminée.

IV.1.2.4. Groupement en surface

Afin d'analyser les fonctions chimiques présentes dans l'échantillon (sous forme de poudres), nous avons utilisé la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier. Le Tableau 11 présente les principales bandes de vibrations de la silice.

Composés	Vibrations caractéristiques	Fréquence de vibrations (cm^{-1})
Silice	Si-OH stretching	3600
	Si-O stretching	1080
	Si-O bending	805
	Si-O rocking	450

Tableau 11: Fréquence de vibrations de quelques fonctions chimiques.

La Figure 45 ci-dessous représente le spectre Infra-Rouge des particules de silice synthétisées. Il comporte les bandes suivantes :

- une bande à 450 cm^{-1} qui correspond aux vibrations de déformation Si-O des groupes silanols,
- une bande aux alentours de 950 cm^{-1} qui correspond aux vibrations d'élongation Si-O des groupes silanols,
- une bande intense vers 1100 cm^{-1} qui correspond aux vibrations d'élongation des groupes siloxanes Si-O-Si,
- une bande vers 1600 cm^{-1} qui correspond aux vibrations de déformation des molécules d'eau adsorbées,
- une bande vers 3600 cm^{-1} qui correspond aux vibrations d'élongation O-H des silanols et de l'eau adsorbée.

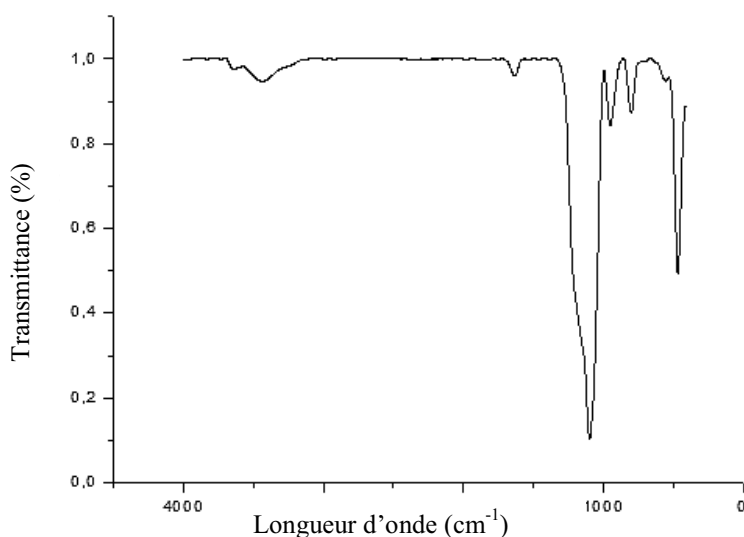


Figure 45: Spectre IR des particules de silice.

Ce spectre servira de référence lors de la caractérisation des capsules contenant un lubrifiant.

IV.1.2.5. Rendement de synthèse

La réaction totale de la synthèse des nanoparticules de silice avec le TEOS est :



D'après cette équation bilan $n_{\text{TEOS}} = n_{\text{SiO}_2}$. L'utilisation de $200\text{ }\mu\text{L}$ de TEOS pour chaque synthèse permet de calculer n_{TEOS} et d'en déduire la masse de silice en utilisant la relation suivante :

$$m_{SiO_2} = n_{SiO_2} \times M_{SiO_2} = n_{TEOS} \times M_{SiO_2} = \frac{\rho_{TEOS} V_{TEOS}}{M_{TEOS}} \times M_{SiO_2} \quad III.19$$

avec

- $\rho_{TEOS} = 0,933 \text{ g/cm}^3$,
- $V_{TEOS} = 200 \text{ }\mu\text{L} = 200.10^{-3} \text{ cm}^3$,
- $M_{TEOS} = 208 \text{ g/mol}$,
- $M_{SiO_2} = 60 \text{ g/mol}$.

Théoriquement la synthèse à partir de 200 μL de TEOS permettrait d'obtenir 53,6 mg de silice.

Plusieurs synthèses de particules de silice ont été réalisées. Après lavages et séchages, des masses de silice variant entre 35 et 38 mg ont été obtenues, ce qui représente un rendement r de synthèse compris entre 65 et 71%, en utilisant la relation :

$$r = \frac{m_{exp}}{m_{th}} \quad III.20$$

La valeur maximale du rendement n'est pas de 100%, ce qui peut s'expliquer par :

- une perte de quantité de matière lors des lavages des particules qui nécessitent des transferts d'un récipient à un autre avant et après centrifugation.
- par le fait que les réactions mises en jeu ne soient pas complètement totales.

IV.1.2.6. *Dispersion et stabilité d'une suspension de silice*

➤ Suspension à pH acide

Les particules sont dispersées dans différentes solutions de pH variant entre 1 et 3. Les suspensions sont ensuite placées dans la cuve à ultrasons pendant 5 min puis les tailles hydrodynamiques des particules ont été mesurées par diffusion dynamique de lumière (Zetasizer Malvern).

Les valeurs obtenues sont supérieures au micromètre et une sédimentation des particules est observée en laissant la suspension au repos. Dans nos conditions, à pH acide, les particules s'agrègent pour former des agrégats de plusieurs micromètres. Le potentiel zêta des particules pour ce domaine de pH proches du point isoélectrique est inférieur à $\pm 10 \text{ mV}$. D'après la théorie DLVO, lorsque deux particules de taille de diamètre 120 nm sont distantes de 10 nm, les énergies d'interaction des doubles-couches (équation III.14, potentiel zêta = 10 mV, pH = 2) et de van der Waals (équation III.6) valent respectivement $-3,45.10^{-21} \text{ J}$ et $+1,27.10^{-22} \text{ J}$. L'énergie totale ($V_{EDL} + V_{vdW}$) est alors négative et égale à -3.10^{-21} J . Les

interactions sont donc attractives, ce qui conduit à une agrégation des particules. Ces résultats sont valables également au point de charge nulle de la silice c'est-à-dire vers $\text{pH} = 2.8$. Or à ce pH , la silice colloïdale devrait être dans un état stable (Figure 28). En 1994, Healy [123], trouvait également que la stabilité des colloïdes aqueux de la silice était parfois qualifiée d'anormale.

➤ Suspension à pH basique

Des suspensions à pH basique variant de 9 à 13 ont également été préparées selon le même protocole que précédemment et les tailles hydrodynamiques des particules de silice dispersées dans ces solutions ont été mesurées. La Figure 46 montre les tailles en fonction du pH .

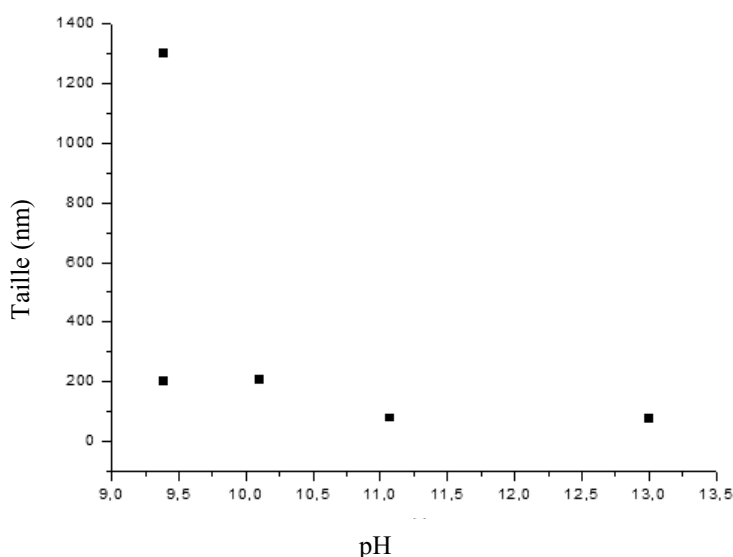


Figure 46: Dispersion des particules en milieu basique.

En dessous de $\text{pH} = 9.5$, l'existence de deux pics révèle la présence de deux populations de particules dans la solution: une population dont la taille hydrodynamique est environ 200 nm et une autre dont la taille est environ 1300 nm. La dispersion est donc polydisperse.

A partir de $\text{pH} = 10$, une seule population est présente ce qui prouve que les particules semblent être mieux dispersées. A $\text{pH} = 10$, la taille hydrodynamique est environ 200 nm, à $\text{pH} = 11$ et $\text{pH} = 13$, la taille hydrodynamique est environ de 135 nm. Cette diminution pourrait s'expliquer par la dissolution de la silice qui peut avoir lieu au-delà de $\text{pH} = 10$ [81].

La Figure 47 montre les effets des ultrasons et du temps sur la stabilité des colloïdes à $\text{pH} 10$ et 11 . Lorsque les suspensions sont mises sous ultrasons pendant 5 min, la taille des

particules est diminuée environ de moitié. Les suspensions sont ensuite laissées au repos pendant 3 jours et 13 jours. La taille des particules ne change pas et les suspensions sont stables. A pH = 11, les ultrasons n'ont pas d'effet sur la taille des particules.

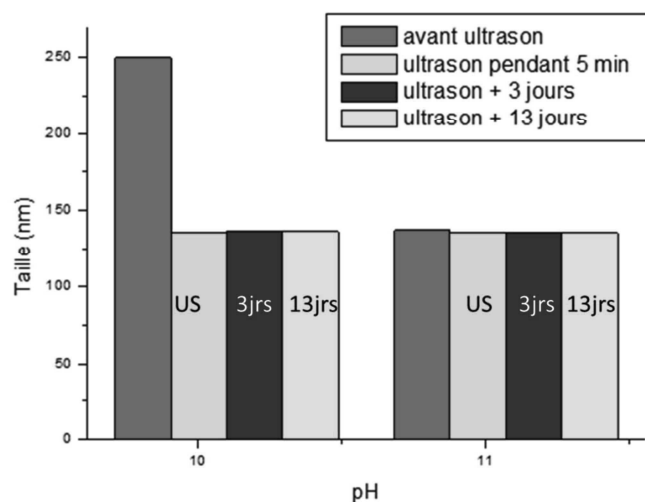


Figure 47: Effet de l'ultrason sur la dispersion et effet du temps sur la stabilité des colloïdes de silice.

IV.1.2.7. Effet des paramètres de synthèse

Selon le cahier des charges défini par le comité de pilotage du projet IZAC, il a été demandé de déterminer des « curseurs », c'est-à-dire des paramètres qui permettent de réaliser des synthèses de particules selon des tailles définies (entre 50 et 200 nm). L'effet de deux paramètres sur la taille des particules a été étudié : le volume de co-tensioactif et le temps de synthèse.

- Effet de la concentration en co-tensioactif

L'hexanol a été utilisé comme co-tensioactif afin de fluidifier la membrane du tensioactif et de faciliter non seulement la diffusion du précurseur de silice (TEOS), mais aussi les échanges de matière. Tout d'abord, une émulsion Eau/Huile a été préparée en ajoutant le Triton X-100, le cyclohexane et l'eau en respectant les quantités utilisées pour les synthèses. Visuellement la solution obtenue n'est pas homogène, des formes de couleur blanchâtre sont visibles à l'œil nu. Un premier ajout d'environ 0,8 mL d'hexanol homogénéise légèrement la solution, mais quelques formes blanchâtres sont toujours présentes. La solution devient limpide en ajoutant 0,8 mL supplémentaire d'hexanol. La microémulsion s'obtient donc pour un volume total de 1,6 mL d'hexanol. Dans les synthèses

précédentes, 3,2 mL d'hexanol était utilisé, l'émulsion devenait limpide, indiquant qu'une microémulsion était formée.

Deux synthèses de particules ont été effectuées en utilisant ces deux volumes d'hexanol. La Figure 48 et la Figure 49 montrent les images MEB des particules obtenues avec un volume de 1,6 mL ou 0,8 mL d'hexanol.

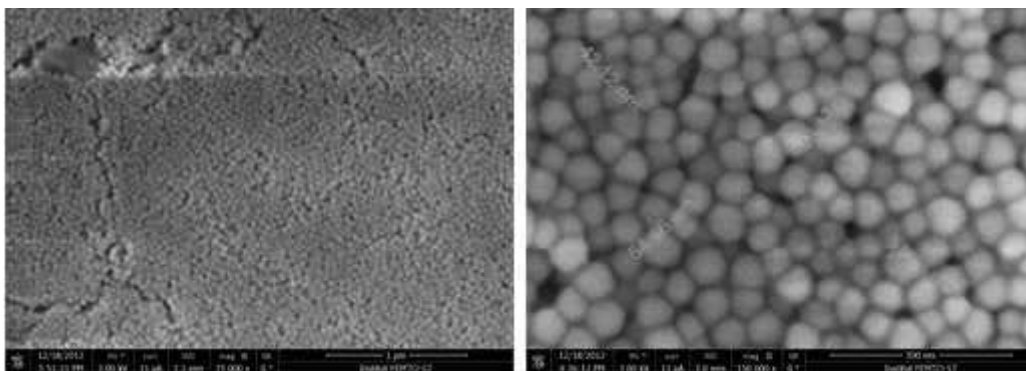


Figure 48 : Images MEB des nanoparticules de silice avec $V_{\text{hexanol}} = 1,6 \text{ mL}$.

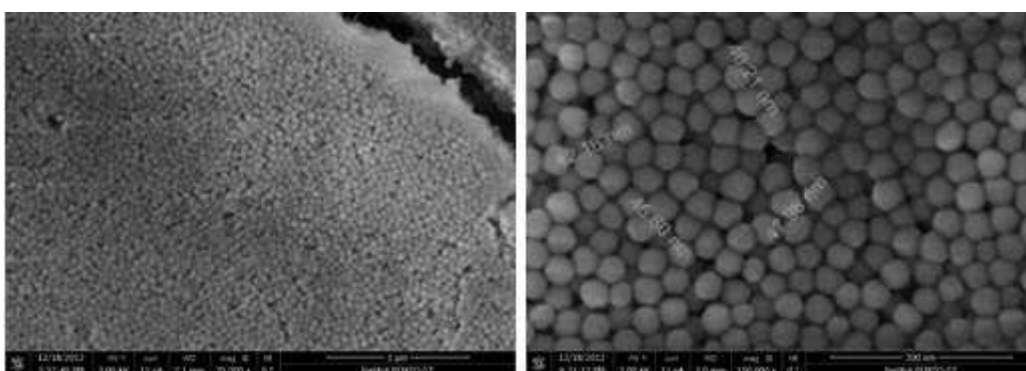


Figure 49 : Images MEB des nanoparticules de silice avec $V_{\text{hexanol}} = 0,8 \text{ mL}$.

Les particules sont sphériques et monodisperses, et leur taille varie entre 42 et 55 nm pour les deux volumes d'hexanol. Le Tableau 12 résume les tailles obtenues en fonction du volume d'hexanol utilisé.

V_{hexanol} (mL)	0,8	1,6	3,2
$n_{\text{hexanol}}/n_{\text{tritonX-100}}$	$\approx 1,1$	$\approx 2,2$	$\approx 4,5$
$n_{\text{hexanol}}/n_{\text{TEOS}}$	≈ 7	≈ 14	≈ 28
Taille MEB (nm)	43	44	70 - 100

Tableau 12 : Taille des nanoparticules en fonction du volume d'hexanol.

Lorsque le volume d'hexanol diminue de 3,2 mL à 1,6 mL, le rapport $n_{\text{hexanol}}/n_{\text{tritonX-100}}$ et $n_{\text{hexanol}}/n_{\text{TEOS}}$ diminuent, la taille des particules diminue également, les autres quantités de réactifs restant constantes.

Quand le volume de co-tensioactif est diminué, la fluidité de la membrane constituée de tensioactif diminue. Les échanges de matière se font difficilement. Par conséquent, la réaction de condensation n'est plus facilitée.

- Effet du temps de synthèse

La synthèse de référence, effectuée en 24h après ajout de tous les constituants, a permis d'obtenir des particules sphériques monodisperses de taille moyenne d'une centaine de nanomètres. Deux synthèses ont été réalisées en diminuant (6h) et en augmentant le temps de synthèse (48h) par rapport au protocole précédent.

Le Tableau 13 indique les tailles hydrodynamiques obtenues par DLS. La taille hydrodynamique des particules augmente très légèrement lorsque le temps de synthèse passe de 24 à 48h. Dans le cas de la synthèse effectuée pendant un temps de 6h, la mesure de la taille hydrodynamique des particules n'a pas pu être réalisée par DLS.

Temps de synthèse (h)	Taille (nm)	Indice de polydispersité
6	Mesure impossible	—
24	87,4	0,087
48	104	0,139

Tableau 13 : Taille hydrodynamique en fonction du temps de synthèse.

B. Fonctionnalisation des particules de silice

Afin de conférer au matériau des propriétés optiques, mécaniques ou chimiques, les chimistes s'intéressent depuis de nombreuses années à la fonctionnalisation des particules par des groupements organiques. Les agents qui sont couramment utilisés par l'industrie pour la modification de surface des particules sont les organosilanes, que l'on appelle également des agents de couplage. Ces derniers s'hydrolysent et forment des silanols qui réagissent avec les surfaces de type oxyde et confèrent aux matériaux des performances spécifiques (renforcement mécanique, adhésion...). La silice est un matériau incontournable dans de nombreux domaines industriels et est souvent utilisé comme support pour la fonctionnalisation de surface.

I. Surface de la silice

Deux types de groupements constituent la surface de la silice : les ponts siloxanes Si-O-Si et les groupements silanols Si-OH. Dans l'atmosphère ambiante, l'eau s'adsorbe à la surface de la silice et forme plusieurs couches. Les molécules d'eau, liées entre elles par des liaisons hydrogène, constitue un réseau sur la surface. La quantité d'eau adsorbée serait comprise entre 2,5 et 4 molécules d'eau/nm² [124]. Pour déshydrater la surface, il faut effectuer un traitement thermique compris entre 100 et 200 °C, en fonction des liaisons faibles ou fortes des molécules d'eau. Au-delà de 450 °C, le phénomène de déshydroxylation apparaît. Des liaisons siloxanes se forment, avec libération de molécules d'eau, par condensation de groupements silanols. Cependant, il faut atteindre 1100 °C, pour que cette condensation soit totale [125] et que les silanols disparaissent.

I.1. Groupements silanols

Plusieurs types de groupements silanols Si-OH sont présents à la surface de la silice (Figure 50).

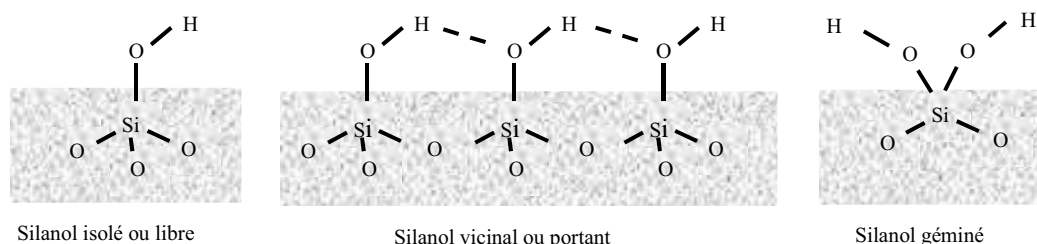


Figure 50 : Groupements présents à la surface de la silice.

Les groupements silanols isolés ou libres sont composés d'un atome de silicium qui est relié à un groupement hydroxyle se trouvant en surface et à trois atomes d'oxygène (liaison covalente), eux-mêmes reliés à des atomes de silicium dans le matériau. Les groupements silanols vicinaux ou portants sont composés de groupements hydroxyles reliés à des atomes de silicium voisins. Ces groupements sont suffisamment proches pour interagir par liaison hydrogène. Les groupements silanols géminés, qui sont minoritaires [126], sont composés de deux groupements hydroxyles qui sont reliés à un même atome de silicium.

I.2. Réactivité de surface de la silice

La réactivité de la surface de la silice dépend de la réactivité des différents groupements définis ci-dessus, et particulièrement des groupements silanols. En effet,

chimiquement les ponts siloxanes sont très peu réactifs à température ambiante [127]. Les groupements silanols possèdent des réactivités différentes [81] [125], qui dépendent de la nature des groupements hydroxyles [126] [128] [129]. Les plus réactifs sont les silanols libres ou géminés [127]. L'interaction par liaison hydrogène entre les groupements hydroxyles des silanols vicinaux, entraîne une faible réactivité de ces silanols. Le nombre de groupements silanols est de l'ordre de 3 à 10 par nm², selon le type de silice [130].

Ces réactivités dépendent également de la charge qu'acquiert la silice dans un milieu. Il a été vu ci-dessus que la silice que nous avons synthétisée possède un point de charge nulle à pH = 2,8 et que pour des pH supérieurs à cette valeur la charge de surface est négative.

II. Greffage d'un organosilane à la surface de la silice

Un organosilane (ou agent de couplage) est un composé de formule générale R_nSiX_(4-n), avec n = 1, 2 ou 3). R représente un groupement organique non hydrolysable et X représente un groupement hydrolysable (alcoxy, halogénure ou carboxylate).

Les organosilanes, en présence d'eau, subissent des réactions d'hydrolyse et de condensation, décrites dans le chapitre III. L'hydrolyse des groupements alcoxy donne des silanols qui se condensent et forment des ponts siloxanes. La réactivité des organosilanes est similaire à celle de la silice vue précédemment.

Parmi les différentes méthodes qui permettent de réaliser le greffage d'un organosilane à la surface de la silice décrites dans la littérature [127] [131], deux d'entre elles sont principalement utilisées :

- l'organosilane réagit avec les groupements de surface de la silice,
- la surface de silice subit une réaction de chloration permettant d'obtenir des liaisons Si-Cl puis modification de cette liaison à l'aide d'un réactif approprié.

Dans cette étude, la première méthode sera privilégiée pour la fonctionnalisation de la silice par un organosilane.

II.1. Choix de l'organosilane

Dans cette étude, l'organosilane utilisé est un trialkoxysilane de formule RSi(OEt)₃ (Figure 51). Le polytétrafluoroéthylène (PTFE) est un polymère qui possède des liaisons C-F, lui apportant des propriétés remarquables (résistance thermique et chimique, lubrification...). Il serait alors intéressant d'utiliser un silane possédant des groupements C-F et de le greffer

sur les particules de silice. Le 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyltriéthoxysilane (PFTS) (Figure 51) est un trialcoxysilane qui semble être un bon candidat. Ainsi nous utiliserons un PFTS sous forme d'une solution à 97% et de densité 1.64 provenant de la société ABCR (Allemagne). La masse molaire de cet organosilane est de 510,38 g/mol.

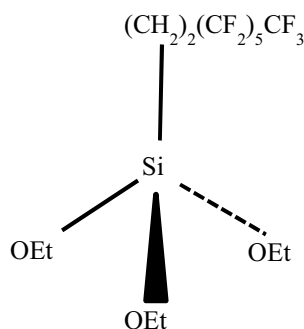


Figure 51 : Formule du 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyltriéthoxysilane (PFTS).

II.2. Mécanisme de greffage

Le greffage du PFTS se réalise à l'aide d'interactions entre les groupements silanols libres et/ou géminés qui sont les plus réactifs et l'organosilane.

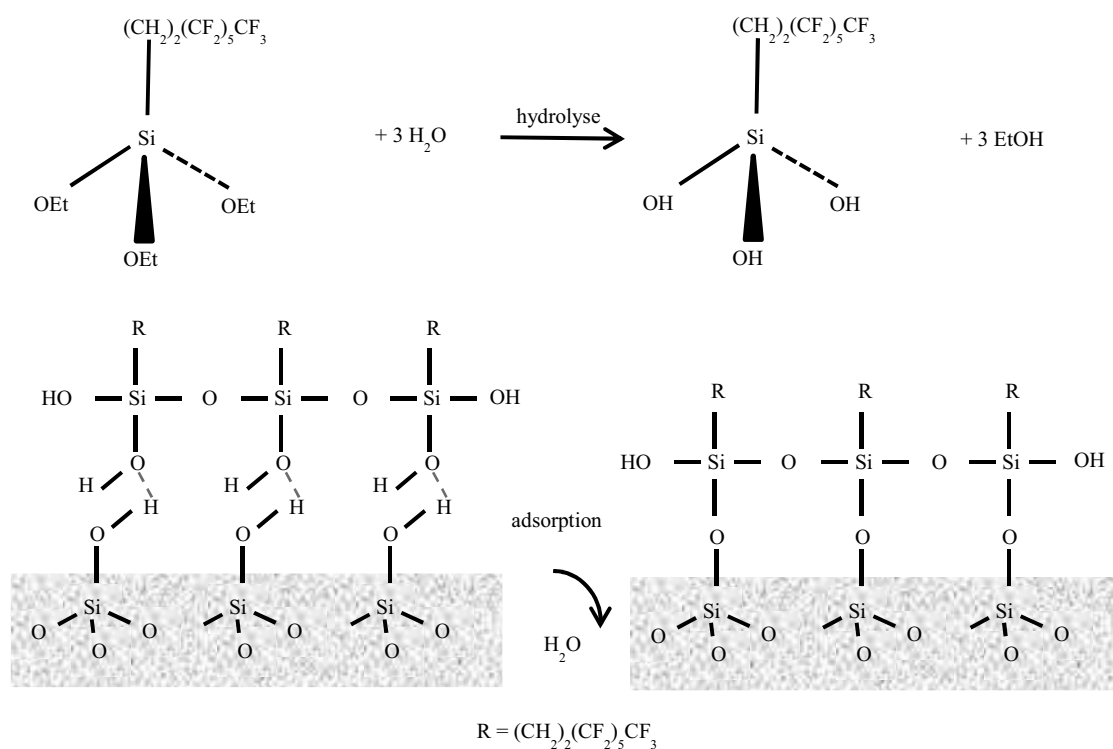


Figure 52 : Représentation schématique du mécanisme de greffage du PFTS sur la silice [132].

Les groupements alcoxy du PTFS s'hydrolysent au contact de l'eau puis se condensent sur eux-mêmes et l'étape d'adsorption par liaison hydrogène est réalisée à la surface de la silice (Figure 52).

II.3. Protocole

Les particules de silice et leur fonctionnalisation sont obtenues en une seule synthèse. En effet, un volume, préalablement calculé, de solution de PFTS est ajouté dans la solution de synthèse de silice (soit 24h après l'ajout du TEOS). Le mélange est ensuite laissé en agitation pendant 24h supplémentaires afin que le PFTS réagisse avec les groupements silanols de la silice. Puis quatre lavages ont été effectués.

Afin d'ajuster le volume du PFTS à ajouter, il a été nécessaire de déterminer la surface spécifique de la silice. Par définition, la surface spécifique (S_p), exprimée en m^2/g , est la surface totale (S_T) par unité de masse (m). Pour des particules sphériques et de même taille et de même densité, la surface spécifique est donnée par la relation :

$$S_p = \frac{S_T}{m} = \frac{n \cdot 4\pi r^2}{n \rho_p \frac{4}{3}\pi r^3} \quad III.20$$

Par conséquent :

$$S_p = \frac{3}{\rho r} = \frac{6}{\rho d} \quad III.21$$

Avec

- n : nombre de particules,
- ρ_p : masse volumique (Kg/m^3),
- r : rayon d'une particule.

Sachant que $\rho_{SiO_2} = 2,2 \text{ g/cm}^3$ et connaissant le diamètre moyen (de 40 à 100 nm selon les synthèses), il est alors possible de déterminer la surface spécifique (≈ 27 à $60 \text{ m}^2/g$). L'utilisation de 200 μL de TEOS permet d'obtenir 53,6 mg de particules de silice. Ainsi la surface totale disponible est comprise entre 3,2 à $1,45 \text{ m}^2$. En considérant que la silice possède 5 sites $-OH$ par nm^2 [133], le nombre maximal de moles de silanes greffés peut être calculé en supposant que les molécules de silanes réagissent avec tous les sites hydroxyles disponibles ; il est possible d'estimer le volume de silane nécessaire pour la fonctionnalisation des particules.

Pour une synthèse de particules de silice réalisée à partir de 200 μL de TEOS, et de taille 100 nm, nous utiliserons 3,8 μL de silane à 97 %.

II.4. Caractérisations

II.4.1. Taille et morphologie

La taille et la morphologie des particules de silice fonctionnalisées ont été observées avec le MEB à effet de champ (Figure 53). Les particules sont de formes sphériques et monodisperses et la taille moyenne (mesurée sur cinq particules) est de 67 ± 3 nm.

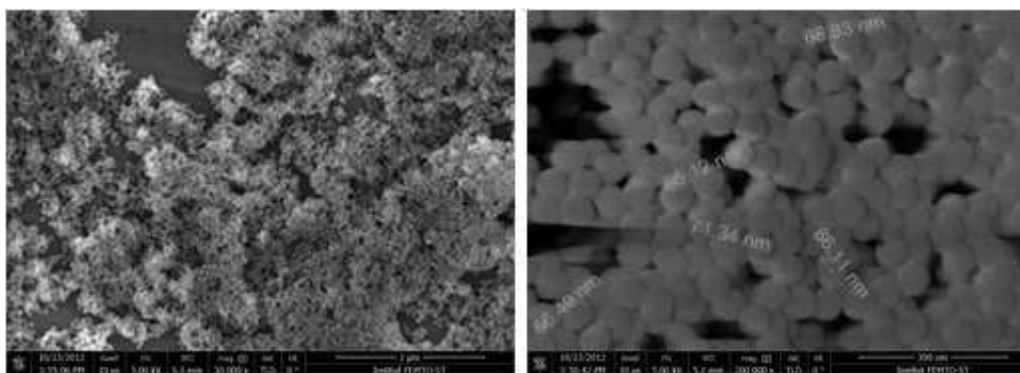


Figure 53 : Images MEB des particules de silice fonctionnalisées.

II.4.2. Caractérisation des particules fonctionnalisées

II.4.2.1. Analyse par spectroscopie de dispersion d'énergie de rayons X (EDS)

Après avoir déposé les particules de silice sur une plaque d'aluminium, une analyse par spectroscopie de dispersion d'énergie de rayons X (EDS) a permis de détecter les pics correspondants au silicium, à l'oxygène, au carbone, au fluor et à l'aluminium. Les intensités des pics du silicium et de l'oxygène sont élevées tandis que celles correspondant au carbone et au fluor sont faibles (Figure 54). D'après ces résultats, il semble que les particules de silice soient fonctionnalisées par le PFTS.

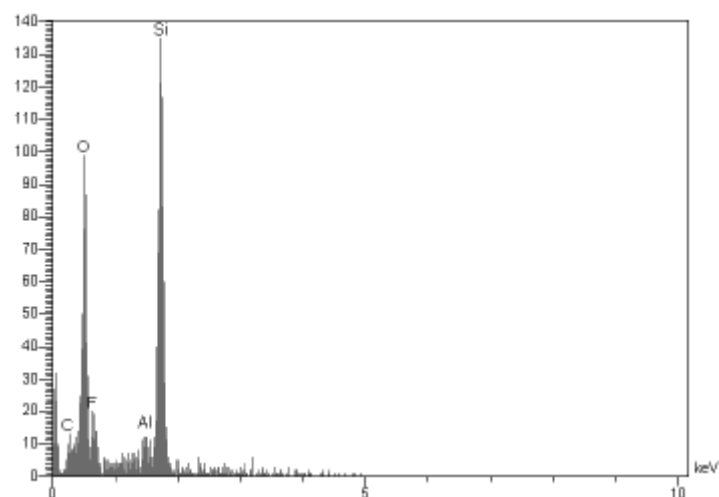


Figure 54 : Analyse EDS effectuée sur les particules de silice fonctionnalisées par le PFTS.

II.4.2.2. Analyse par spectroscopie infra-rouge

Afin de confirmer les résultats obtenus par EDS, une analyse par spectroscopie infra-rouge a été réalisée sur la solution de PFTS, la silice et la silice fonctionnalisée (Figure 55 et 56).

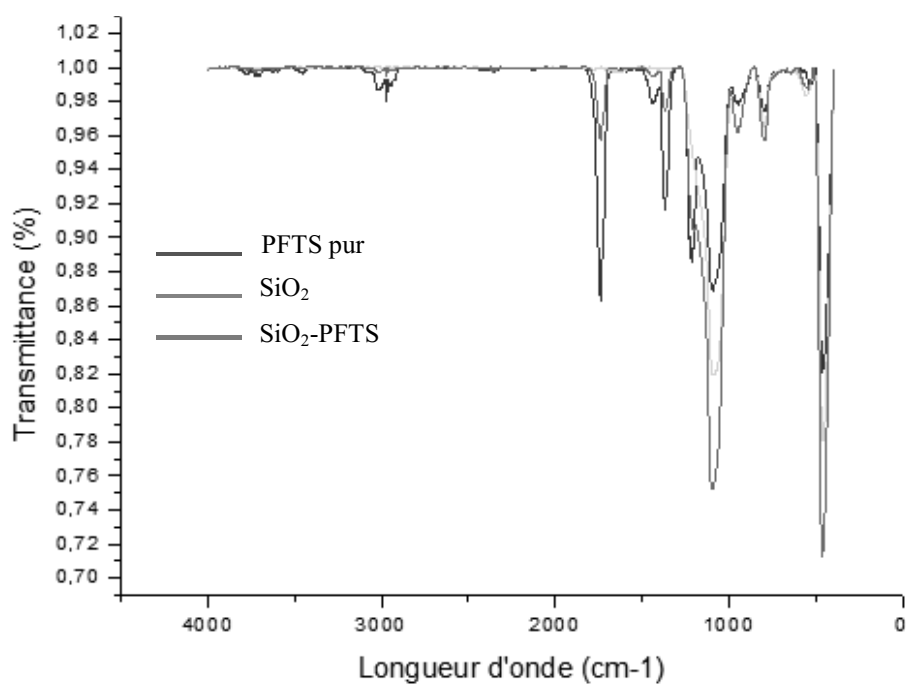


Figure 55 : Spectre IR du PFTS, de la silice et de la silice fonctionnalisée.

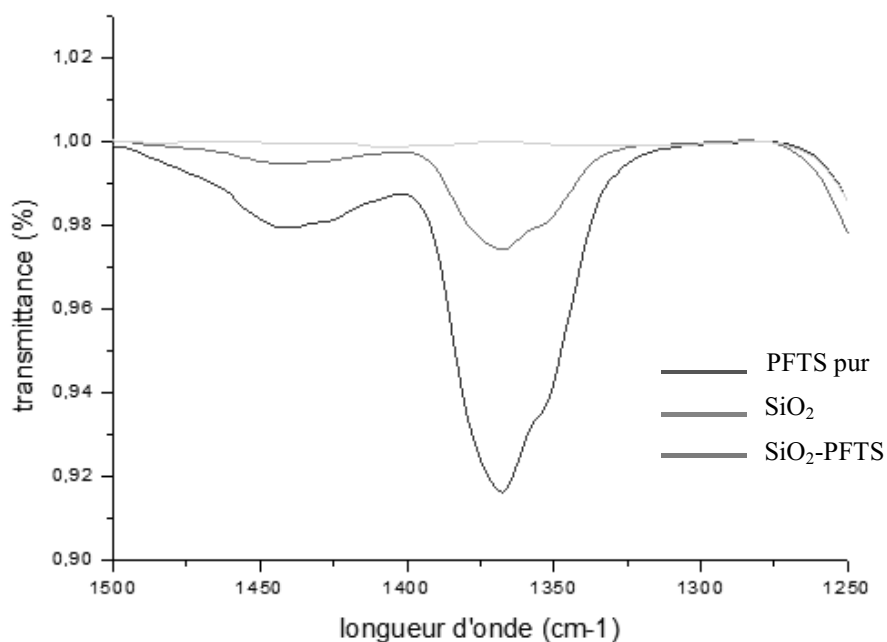


Figure 56 : Spectre IR du PFTS, de la silice et de la silice fonctionnalisée, centré sur le domaine de vibrations des liaisons C-F.

Sur le spectre infra-rouge du PFTS, la vibration de la liaison C-F se trouve vers 1350 cm^{-1} . Un zoom effectué sur cette fréquence (Figure 56) montre également les vibrations C-F, visibles sur le spectre IR de la silice fonctionnalisée. Ceci semble indiquer que le greffage du PFTS sur les particules de silice a été effectif. Cette fonctionnalisation est confirmée par les vibrations C-H du PFTS situées aux alentours de 3000 cm^{-1} qui sont visibles sur le spectre du PFTS.

II.4.2.3. Potentiel zêta

Le potentiel zêta des particules de silice fonctionnalisées par le PFTS, a été mesuré à différents pH puis comparé avec celui de la silice (Figure 57). La courbe de potentiel zêta des particules fonctionnalisées par le PFTS présente un déplacement du point de charge nulle par rapport à celui des particules de silice pure. De plus, au pH du point iso-électrique de la silice, le potentiel zêta des particules fonctionnalisées est positif avec une valeur d'environ $+17\text{ mV}$. Le greffage du PFTS modifie la réactivité de la surface de la silice. De plus, les particules restent négatives pour des $\text{pH} > \text{PIE}$, ce qui indique que tous les silanols n'ont pas été greffés.

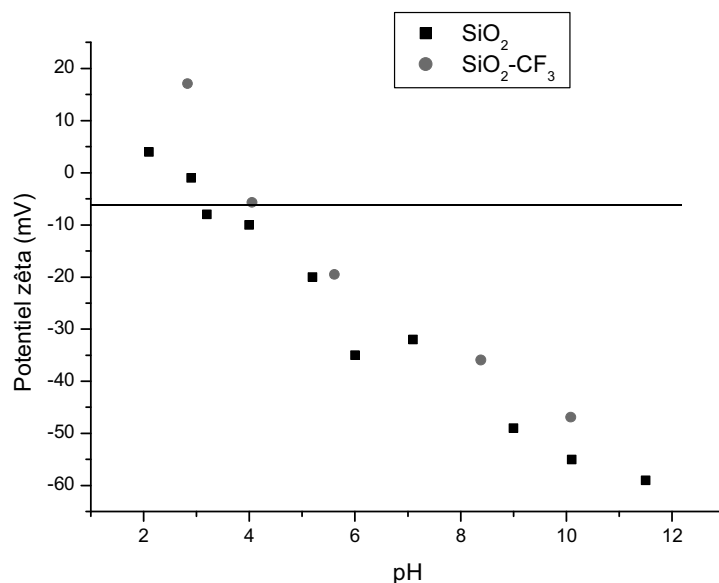


Figure 57 : Courbe de variation du potentiel zêta des particules de silice et silice fonctionnalisée, en fonction du pH.

II.4.2.4. Taux de greffage

Afin de déterminer le taux de greffage du PFTS, une analyse élémentaire a été effectuée au service de microanalyse, UMR 7565 de l'Université de Lorraine. Cette analyse a permis de déterminer le pourcentage en masse du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène présents dans l'échantillon (Tableau 14). L'appareil utilisé est un analyseur élémentaire Thermo Finnigan EA 1112, équipé d'un passeur automatique de trente-deux échantillons et d'une colonne chromatographique paropak, géré par le logiciel Eager 300. La masse d'échantillon nécessaire pour réaliser 2 mesures est de 10 mg.

Eléments	Mesure 1 (%)	Mesure 2 (%)	Moyenne (%)
Carbone	0,34	0,34	0,34
Hydrogène	0,79	0,78	0,785
Oxygène	7,78	6,08	6,93

Tableau 14 : Analyse élémentaire des particules de silice fonctionnalisées.

Connaissant le pourcentage en masse du carbone présent dans l'échantillon, il est possible de calculer le taux de greffage en PFTS (en $\mu\text{mol}/\text{m}^2$), en utilisant l'équation de Berendsen [134] [135]:

$$\text{Taux de greffage} = \frac{10^6 \times \%C}{[100 \times M_C \times N_C - \%C(M_{\text{silane}} - 1)] \times S_p} \quad \text{III.23}$$

avec

- %C : pourcentage de carbone dans la poudre analysée,
- M_C : masse molaire de carbone (g/mol),
- N_C : nombre de carbone présents dans le silane greffé,
- M_{silane} : masse molaire du silane (g/mol),
- S_p : surface spécifique des particules de SiO_2 .

D'après les observations MEB de cet échantillon, les particules fonctionnalisées ont un diamètre moyen de 67 ± 3 nm. La surface spécifique correspondante est environ de $40 \text{ m}^2/\text{g}$. Le taux de greffage est de $0,89 \mu\text{mol}/\text{m}^2$, c'est-à-dire $0,53$ molécules de silane/ nm^2 .

II.4.2.5. : Calcul des énergies d'interactions

Les énergies de van der Waals, des doubles couches et l'énergie totale, normalisée par kT , ont été estimées à partir des équations III.6, III.7, III.11 et III.14. Les calculs ont été effectués avec les paramètres suivants :

- force ionique = $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (NaCl),
- constante d'Hamaker de la silice = $8,55.10^{-20} \text{ J}$ [112],
- constante d'Hamaker de l'eau = $4,38.10^{-20} \text{ J}$ [112],
- température = 20°C ,
- $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$,
- $k = 1,3807.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$,
- $\epsilon_0 = 8,854.10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$,
- $\epsilon_r = 78,54$,
- diamètre des particules 70 ou 120 nm,
- distance de séparation $h = 5 \text{ nm}$.

Les valeurs sont regroupées en annexe 7.

III. Conclusion

Les particules ayant entre 3 et 10 sites hydroxyles par nm^2 , la densité de sites greffés varie entre 5 et 15%. Compte tenu de l'encombrement de la molécule de fluorosilane, cet ordre de grandeur est plausible. Il reste suffisamment de groupements hydroxyles à la surface qui peuvent s'ioniser pour donner des sites Si-OH_2^+ ou Si-O^- selon le pH, ce qui est confirmé par les mesures de mobilité électrophorétique. Le potentiel zêta des particules greffées est positif pour des pH inférieurs à 3 et négatif pour des pH supérieurs à cette valeur. Pour l'application industrielle, il est intéressant de conserver de la charge au niveau des particules greffées, ce qui permettrait de limiter l'agrégation liées aux interactions hydrophobes. La longueur de la chaîne du fluorosilane est de l'ordre du nanomètre (17 carbones). D'après les valeurs d'énergies données en annexe 7, pour une gamme de pH compris entre 6 et 9, l'énergie totale d'interactions des particules de silice sera positive, donc répulsive, et varie de 16 à 83 fois kT pour une distance de 5 nm. Par contre, dans le cas des particules greffées l'énergie totale d'interactions est égale à quelques kT pour $\text{pH} > 9$. Il sera nécessaire de vérifier expérimentalement que les suspensions de particules greffées pourront être conservées dans des solutions à $\text{pH} \approx 9$, $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, sans qu'il y ait agrégation. Par ailleurs le fait que les particules soient partiellement hydrophobes peut favoriser leur dépôt sur les surfaces. Nous avons montré dans de précédentes études [136] que l'adhésion de particules sur les surfaces peut être contrôlée en fonction de la concentration en tensioactif, c'est-à-dire du caractère hydrophile/hydrophobe des particules.

C. Incorporation des particules fonctionnalisées dans un revêtement

Afin de tester leurs propriétés lubrifiantes, les particules fonctionnalisées ont été incorporées dans deux revêtements (couche de conversion ou top-coat), sur des plaques et des vis préalablement zinguées. Pour réaliser ces dépôts, la concentration nécessaire en particules fonctionnalisées est environ de 40g/L. Or, chaque synthèse effectuée à partir de 200 μL de TEOS permet d'obtenir environ une quarantaine de milligrammes de particules, ce qui signifie qu'il faudrait effectuer un grand nombre de synthèse, ce qui nécessiterait beaucoup de temps pour atteindre la concentration voulue. Par conséquent, des synthèses à plus grand volume (quantités multipliés par dix puis par vingt) ont été effectuées et les effets sur la taille et la morphologie ont été étudiés.

I. Synthèse des particules : effet d'échelle

Dans un premier temps, les particules de silice ont été synthétisées en multipliant les quantités par dix. Ainsi, la quantité du précurseur de silice (TEOS) est passée de 200 μL à 2000 μL . Cette augmentation devrait théoriquement fournir dix fois plus de particules, c'est-à-dire 536 mg. Les synthèses ont permis d'obtenir des masses de particules variant entre 315 et 380 mg, ce qui correspond à environ dix fois la masse de silice obtenue habituellement. Les rendements correspondants sont de l'ordre de 60 % à 70 %. L'augmentation des quantités de synthèse (10 fois plus) permet donc d'obtenir dix fois plus de particules tout en conservant un rendement identique. Pour étudier les effets sur leur morphologie et leur taille, ces particules synthétisées ont été ensuite observées par MEB (Figure 58).

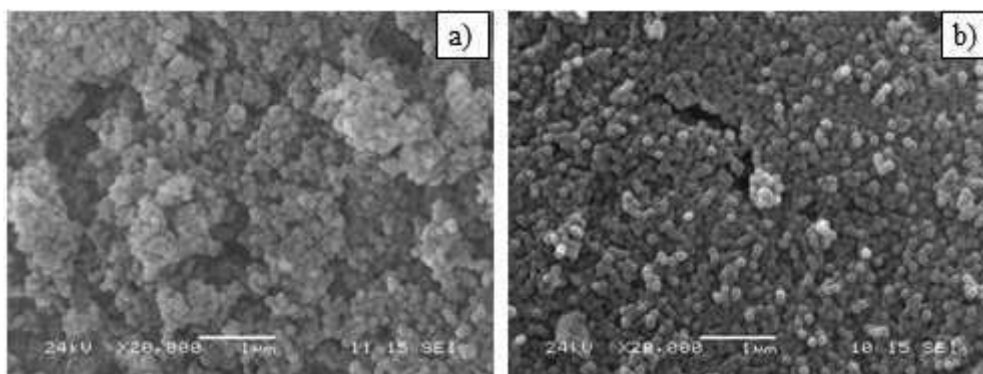


Figure 58 : Images MEB des particules de silice de 2 échantillons (a) et (b), obtenues en augmentant les quantités de synthèse par dix.

Les particules obtenues sont sphériques et monodisperses. La taille moyenne mesurée sur une dizaine de particules est de 112 ± 10 nm pour l'échantillon (a) et de 108 ± 10 nm pour l'échantillon (b). Les tailles obtenues sont identiques à celles obtenues précédemment avec des quantités de réactifs plus faibles.

Dans un second temps, les quantités de synthèse ont été multipliées par vingt. Les synthèses ont permis d'obtenir des masses de particules variant de 600 à 630 mg, ce qui correspond à un rendement de 55 à 58 %. Le rendement semble diminuer avec l'augmentation des quantités de synthèse. Cette diminution peut provenir des pertes de particules suite aux différents lavages utilisant des volumes importants d'éthanol et d'eau Milli-Q. Les images MEB effectuées sur un échantillon (Figure 59), montrent que la morphologie et la taille des particules sont conservées. En effet, les particules sont sphériques et la taille moyenne mesurée sur une dizaine de particules est de 113 ± 9 nm.

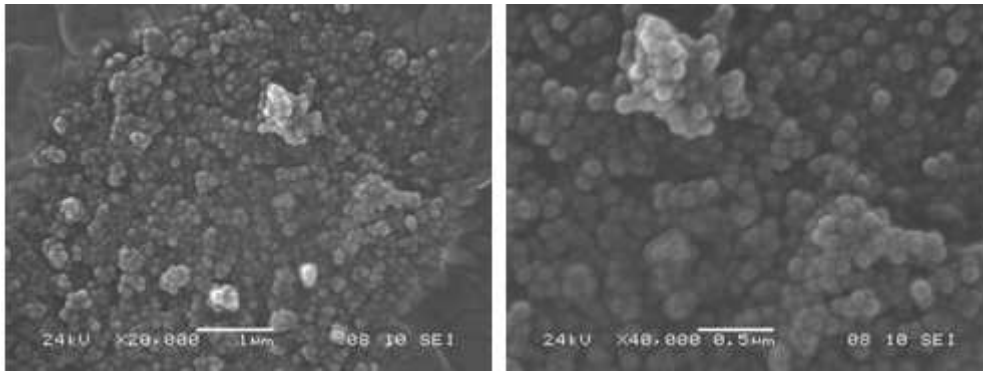


Figure 59 : Images MEB des particules de silice (quantités de réactifs x20).

Par conséquent, il est donc possible d'augmenter la masse des particules synthétisées tout en conservant leurs morphologies et leurs tailles, avec toutefois une légère diminution du rendement.

Ces particules ont ensuite été fonctionnalisées par le PFTS et un échantillon (quantités x10) a été analysé par MEB-EDS (Figure 60).

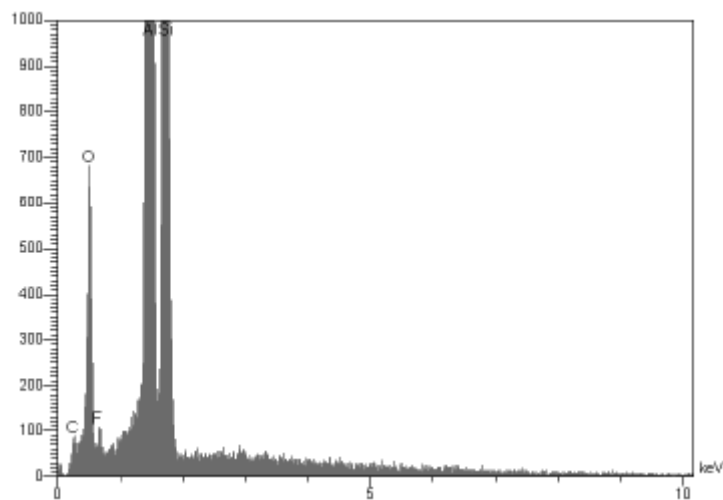


Figure 60 : Analyse EDS effectuée sur les particules de silice fonctionnalisées par le PFTS (quantités x10).

Les pics des différents éléments qui composent l'échantillon analysé sont plus intenses que celles de la Figure 54. La présence du carbone et du fluor montre que les particules de silice synthétisées, en augmentant les quantités par dix, sont également fonctionnalisées par le PFTS. L'analyse élémentaire, réalisée à l'Université de Lorraine, montre que le pourcentage en carbone présent dans l'échantillon a augmenté de 0,34 à 6 (Tableau 15).

Eléments	Mesure 1 (%)	Mesure 2 (%)	Moyenne (%)
Carbone	6,3	5,71	6
Hydrogène	1,4	1,34	1,37
Oxygène	8,18	7,52	7,85

Tableau 15 : Analyse élémentaire des particules fonctionnalisées par le PFTS.

En utilisant l'équation de Berendsen (III.23), le taux de greffage a pu être déterminé. En effet, les particules obtenues ont un diamètre moyen de 110 nm, ce qui correspond à une surface spécifique d'environ 25 m²/g. Ainsi le taux de greffage est de l'ordre de 32 µmol/m², c'est-à-dire environ 19 molécules de silane par nm². Ce résultat est surprenant mais pourrait être expliqué par une polymérisation en trois dimensions (Figure 61).

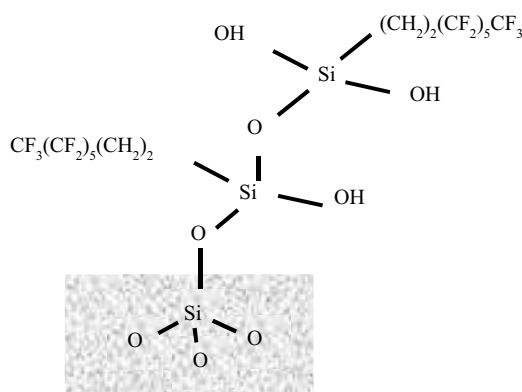


Figure 61 : Polymérisation en 3D du PFTS.

II. Incorporation dans un revêtement

II.1. Incorporation dans un top-coat sans cire sans particules

Les particules de silice et de silice fonctionnalisées par le PFTS ont d'abord été incorporées dans un top-coat, sans cire et sans particules, fourni par la société Coventya. L'incorporation dans ce top-coat de pH basique (≈ 9) a été réalisée en plusieurs étapes. Environ 600 mg de silice ont été introduits dans un volume de 15 mL de top-coat. La suspension a été ensuite mise sous ultrasons pendant 15 min. Une série de cinq vis et une plaque métallique, préalablement zingués et passivés, ont ensuite été introduits dans le top-

coat pendant 30 secondes avant d'être mis en séchage pendant dix min. Les vis ont été ensuite envoyées chez la société Lisi Automotive afin de procéder aux tests tribologiques. Les résultats de ces tests seront présentés dans le paragraphe III.2.

Les plaques zinguées ont été observées par MEB afin de vérifier la répartition des particules fonctionnalisées (Figure 62). Les particules de silice fonctionnalisées sont bien codéposées sur la plaque zinguée, mais ne sont pas uniformément réparties. Elles sont très concentrées à certains endroits de la plaque mais principalement sous forme de monocouches ou bicouches. Il y a peu d'agrégats. Cette observation semble indiquer que les particules séchées sont bien redispersées dans un bain à pH basique après passage aux ultrasons.

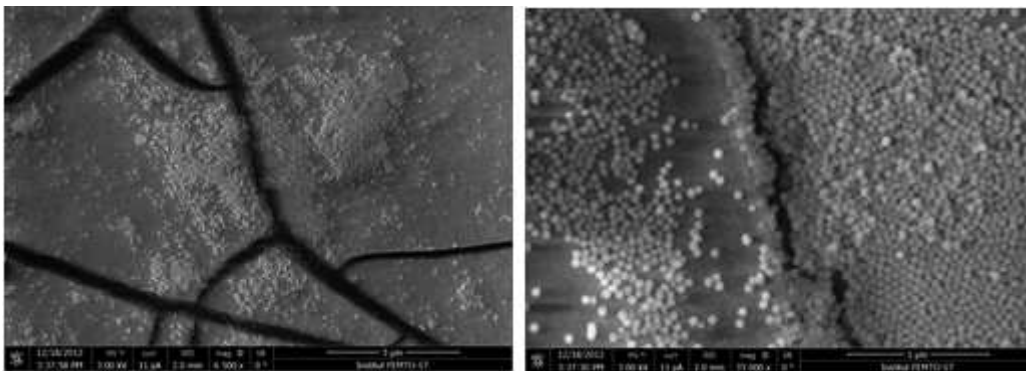


Figure 62 : Images MEB des particules de silice fonctionnalisées sur une plaque zinguée.

II.2. Incorporation dans une couche de passivation

Deux bains de passivation ont été utilisés pour l'incorporation des particules de silice et de silice fonctionnalisées : le lanthane 315 et l'EXCBN, qui ont été fournis par la société Coventya. Ces bains sont acides ($\text{pH} \approx 2$). Le Tableau 16 résume les différentes synthèses de particules de silice et silice fonctionnalisées effectuées (quantités multipliées par vingt) et leur incorporation dans les deux bains de passivation.

Nanoparticules	Concentration PFTS	Taille NanoZs (nm)	Bain de passivation	Concentration des nanoparticules dans le bain
Silice	—	128	EXCBN	$C_{P1} = 1,2 \%$
			Lanthane 315	
Silice fonctionnalisée	C_{S1}	117	EXCBN	
			Lanthane 315	
	$C_{S2} = 2C_{S1}$	137	EXCBN	
			Lanthane 315	
	C_{S1}	132	EXCBN	$C_{P2} = 2,4 \%$
			Lanthane 315	

Tableau 16 : Résumé des synthèses et incorporation dans bain de passivation.

Deux concentrations de PFTS (volume de PFTS sur le volume total de solution de synthèse) ont été utilisées pour la fonctionnalisation (C_{S1} et $C_{S2} = 2C_{S1}$). Les particules obtenues, de concentration $C_{P1} = 1,2 \%$ et $C_{P2} = 2,4 \%$ (masse de particules sur la masse totale du bain de passivation) ont ensuite été incorporées dans les bains de passivation. La mesure de taille des différentes particules a été mesurée avec l'appareil Malvern NanoZS. Les tailles hydrodynamiques obtenues varient environ de 120 à 140 nm. Une étude préliminaire sur la dispersion des particules de silice non fonctionnalisées dans un milieu acide avait été effectuée au chapitre III. Les particules restaient sous forme d'agrégats. Nous nous sommes alors intéressés à la dispersion des particules fonctionnalisées dans ces bains de passivation, notamment dans l'EXCBN, puisque le lanthane 315 est très opalescent et il est impossible de vérifier à l'œil nu la stabilité des suspensions.

Après incorporation des particules dans le bain et le passage sous ultrasons, les suspensions ont été mises dans des éprouvettes afin de suivre la hauteur de sédimentation en fonction du temps (Figure 63). Les courbes de sédimentation représentées sur la Figure 63 suivent la même tendance. Les particules commencent à sédimenter dès les premières dix minutes. Au bout de deux heures, la sédimentation est pratiquement totale. Toutefois, les particules fonctionnalisées en augmentant la concentration en PFTS (courbe symbole ▲) semble sédimenter plus lentement.

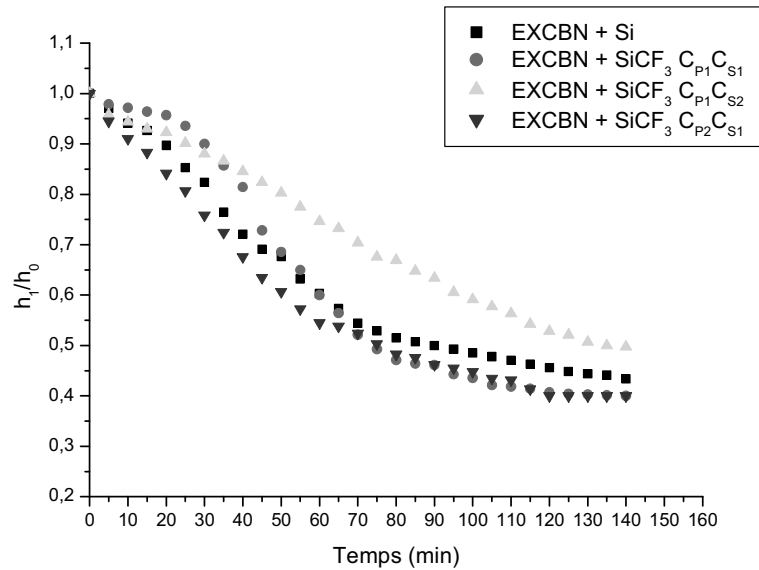
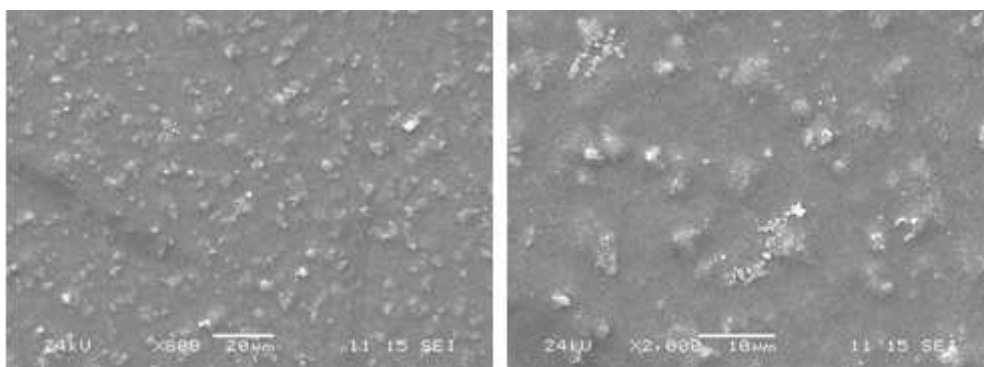


Figure 63 : Courbes de stabilité des particules de silice et de silice fonctionnalisées.

Des vis et des plaques préalablement zingués ont été ensuite passivées avec les deux bains Lanthane 315 et l'EXCBN contenant soit les particules de silice soit les particules fonctionnalisées. Les vis ont ensuite été envoyées chez Lisi Automotive pour les tests de coefficient de frottement. Les plaques passivées avec l'EXCBN ont été observées par MEB (Figure 64). Les images MEB montrent que non seulement peu de particules sont bien codéposées sur les plaques mais leur répartition n'est pas uniforme. En effet, des agrégats se trouvent à certains endroits de la plaque dont la surface est rugueuse. Certaines particules se trouvent alors dans des endroits creux de la surface. Cette rugosité de la surface et cette répartition des particules pourraient rendre difficile la fonction lubrifiante des particules par manque de contact entre les surfaces lors des tests de coefficient de frottement. Dans les bains de passivation dont le pH acide est situé près du point iso-électrique, les particules s'agrègent.



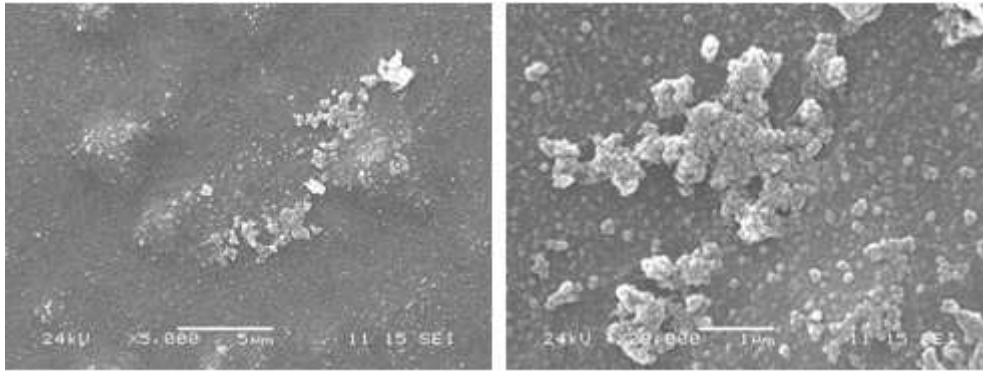


Figure 64 : Déposition des particules de silice fonctionnalisées par le PFTS, incorporées dans le bain de passivation, sur des plaques zinguées.

III. Tests tribologiques

Les tests tribologiques ont été effectués chez la société Lisi Automotive, sur un banc de frottement automatique, permettant de mesurer le coefficient de frottement.

III.1. Coefficient de frottement

Afin de déterminer le coefficient de frottement d'une vis, il faut la relier à un écrou en lui appliquant un couple de serrage, noté C_s . Cet assemblage fileté nécessite l'application d'une force sur la vis (ou écrou) qui entraîne par réciprocité une force (F_0) de la même valeur, dite tension, dans les pièces assemblées (Figure 65).

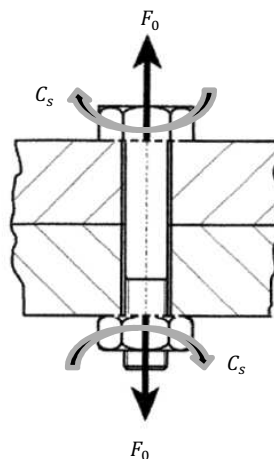


Figure 65 : Assemblage vissé (vis + boulon) [137].

Une formule semi-empirique énoncée par Kellermann et Klein [138] [139], relie le couple de serrage C_s à la tension F_0 :

$$C_s = \left(\frac{P}{2\pi} + 1,166\mu_f r_f + \mu_h r_h \right) F_0 \quad III.24$$

avec

- P : pas de vis,
- μ_f : coefficient de frottement du filetage,
- r_f : rayon moyen du filetage,
- μ_h : coefficient de frottement sous tête,
- r_h : rayon moyen sous tête.

Le couple de serrage C_s est composé de trois couples distincts (Figure 66) :

$$C_s = C_u + C_f + C_h \quad III.25$$

avec

- C_u : couple utile,
- C_f : couple résistant,
- C_h : couple résistant sous tête.

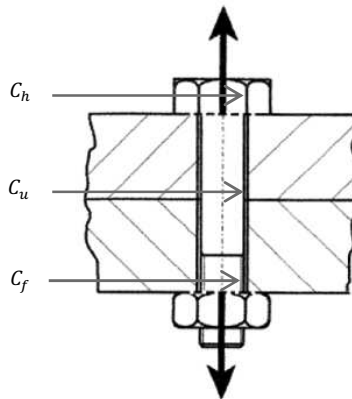


Figure 66 : Décomposition de couple de serrage C_s .

La connaissance du couple de serrage C_s et de la tension F_0 permet alors d'accéder au coefficient de frottement global μ_g , à partir de l'équation de Kellermann et Klein, en émettant que $\mu_g = \mu_h = \mu_f$.

III.2. Résultats des tests tribologiques

III.2.1. Sur les revêtements après dépôt du top-coat

Trois bains top-coat ont été préparés pour revêtir les trois séries de cinq vis zinguées et passivées. Le premier bain ne contient ni particules ni lubrifiant. Le second contient uniquement des particules de silice. Le troisième contient des particules de silice fonctionnalisées. Après introduction dans les bains pendant trente secondes, les vis ont été séchées et envoyées pour des tests de coefficient de frottements. La Figure 67 représente les valeurs maximums, moyennes et minimum du coefficient global de frottement obtenu. Le top-coat sans particule et sans lubrifiant possède un coefficient de frottement qui se trouve très proche de la limite haute préconisée pour l'industrie automobile. L'ajout des particules de silice dans ce top-coat n'améliore pas le coefficient de frottement. L'utilisation des particules de silice fonctionnalisées dans le bain améliore nettement le coefficient avec une valeur moyenne qui est environ de 0,14. Le greffage du PFTS semble jouer un rôle dans la lubrification des vis.

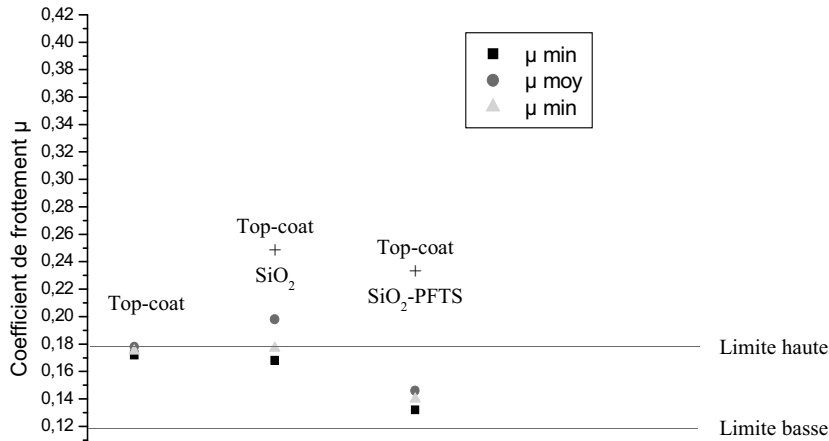


Figure 67 : Coefficient de frottement des vis zinguées traitées par le top-coat seul, par le top-coat contenant des particules de silice et par le top-coat contenant des particules de silice fonctionnalisées par le PFTS.

III.2.2. Sur les revêtements après passivation

Le Tableau 16 résume les différentes synthèses et les préparations de bains de passivation qui ont permis de passiver les vis zinguées. Les deux bases de passivation sont

l'EXCBN et le lanthane 315. Les vis ont été introduites dans les bains pendant dix secondes avant d'être séchées puis envoyées pour les tests tribologiques. Les Figure 68 et Figure 69 représentent les différentes valeurs du coefficient de frottement mesurées.

III.2.2.1. Bain de passivation EXCBN

L'incorporation des particules de silice et des particules de silice fonctionnalisées par le PFTS dans le bain de passivation EXCBN n'ont pas d'influence sur le coefficient de frottement. En effet, celui-ci a une valeur moyenne se trouvant aux alentours de 0,32. Cette valeur est environ deux fois plus grande que la limite haute autorisée.

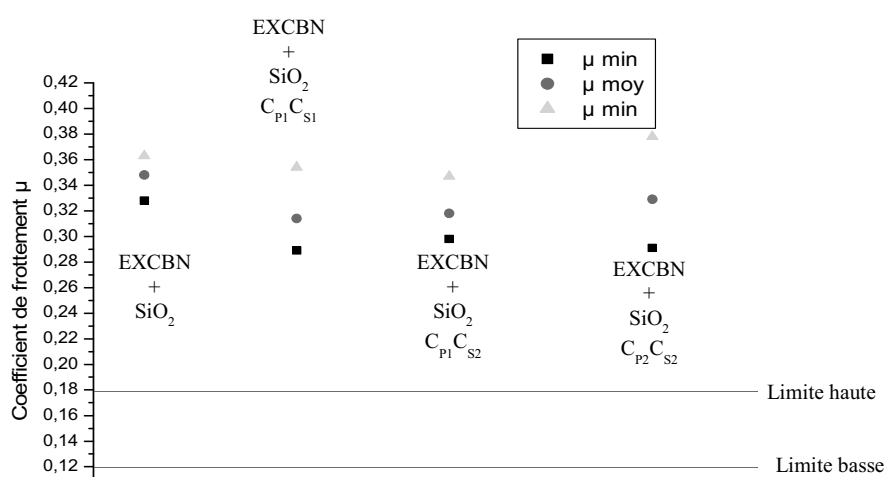


Figure 68 : Coefficient de frottement des vis zinguées traitées par le bain de passivation EXCBN contenant des particules de silice et des capsules à différentes concentrations.

Toutefois, la fonctionnalisation améliore légèrement le coefficient comparé aux particules de silice non fonctionnalisées. En effet, le coefficient moyen diminue d'une valeur environ de 0,35 à une valeur environ de 0,32. Les concentrations C_{S1} et C_{S2} de PFTS utilisées pour la fonctionnalisation ainsi que les concentrations de particules C_{P1} et C_{P2} dans le bain n'ont pas d'influence sur le coefficient.

III.2.2.2. Bain de passivation Lanthane 315

Les résultats du coefficient de frottement, obtenus en utilisant le bain de passivation lanthane 315 sont similaires à ceux obtenus avec le bain de passivation EXCBN. En effet, la valeur moyenne se trouve à environ 0,34, loin de la valeur maximale autorisée.

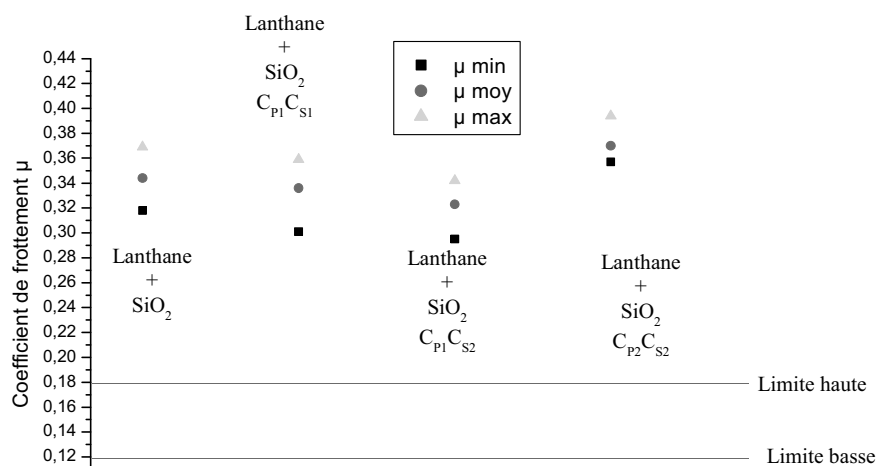


Figure 69 : Coefficient de frottement des vis zinguées traitées par le bain de passivation contenant des particules de silice et des capsules à différentes concentrations.

D. Conclusion

La microémulsion couplée au procédé sol-gel nous a permis d'obtenir des nanoparticules de silice sphériques et monodisperses de taille moyenne d'une centaine de nanomètre observée par MEB et confirmée par DLS. Ces particules, dont le rendement de synthèse est environ de 70 %, ont un point de charge nulle se trouvant aux alentours de $\text{pH} = 2,8$ et possèdent un potentiel zêta négatif pour $3 < \text{pH} < 12$, en accord avec la littérature. L'étude de stabilité a montré que les particules ont tendance à s'agréger à pH acide et présente une bonne dispersion à partir de $\text{pH} = 9,5$. L'utilisation d'ultrasons permet d'obtenir une solution colloïdale stable pendant au moins treize jours. La diminution de la concentration en co-tensioactif utilisé dans l'émulsion permet de diminuer la taille des particules d'une centaine à une quarantaine de nanomètre. L'augmentation du temps de synthèse de 24h à 48h a peu d'effet sur la taille des particules.

Ces particules ont été ensuite fonctionnalisées par un organosilane, le 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyltriéthoxysilane. Cette fonctionnalisation a été réalisée en une seule étape de synthèse dans la microémulsion. Le greffage de l'organosilane a modifié la réactivité de la

surface de la silice. La courbe de potentiel zêta des particules fonctionnalisées présente un déplacement du point de charge nulle par rapport à celui des particules de silice pures. L'analyse du spectre infra-rouge a montré que le greffage de l'organosilane sur les particules de silice a été effectif. Une analyse élémentaire a permis de calculer le taux de greffage qui est de 0,53 molécules de silane/nm².

L'incorporation dans un revêtement nécessitant une concentration importante de particules fonctionnalisées, nous avons étudié l'effet d'échelle, en augmentant les quantités de tous les réactifs de la synthèse par 10 puis 20. Cette augmentation a permis de conserver la morphologie, la taille des nanoparticules et le rendement de synthèse de l'ordre de 70 %. La masse de particules synthétisées a été également multipliée par 10 ou par 20. Ces particules ont été fonctionnalisées en augmentant également la quantité d'organosilane. Le taux de greffage a alors atteint 19 molécules de silane/nm², une valeur trop grande qui peut être due à une polymérisation en trois dimensions. Après incorporation dans un top-coat et dans deux bains de passivation, les particules ont été déposées sur des vis zinguées puis des tests de coefficient de frottements ont été réalisés. L'observation des plaques zinguées, passivées et après dépôt du top-coat (pH basique) montrent que les particules fonctionnalisées sont déposées à la surface des plaques. Les tests tribologiques ont montré une amélioration du coefficient de frottement. En revanche, les particules fonctionnalisées incorporées dans les bains de passivation ne semblent pas améliorer le coefficient de frottement, à cause d'une très faible quantité codéposée.

CHAPITRE IV

ENCAPSULATION DE LUBRIFIANTS

Chapitre IV : Encapsulation de lubrifiants

Dans le chapitre précédent, des tests de coefficient de frottement ont été effectués sur des vis zinguées traitées par différents bains (top-coat et passivation) contenant des particules de silice fonctionnalisées par l'organosilane PFTS. Dans ce chapitre IV, les vis zinguées sont traitées uniquement par des bains de passivation dans lesquels sont incorporées des capsules de silice contenant un lubrifiant : soit le polyalphaoléphine PAO, soit le n-octadécane. Ce chapitre présente la synthèse de nanocapsules et de microcapsules. Les nanocapsules ont été synthétisées en utilisant le procédé de polycondensation interfaciale dans une double émulsion huile₁/eau/huile₂. Les microcapsules ont été synthétisées par polycondensation interfaciale dans une simple émulsion huile/eau.

Nous définirons comme « Capsules » toute synthèse issue de la simple et double émulsion, même si le taux d'encapsulation reste faible. Les particules de silice qui servent de référence pour les caractérisations de capsules seront définies comme « Particules ».

Ce chapitre est divisé en trois parties. Dans une première partie, après avoir évoqué les raisons du choix du PAO, nous présenterons les résultats concernant la synthèse des nanocapsules et des microcapsules. La deuxième partie sera consacrée aux résultats de l'encapsulation du n-octadécane, lubrifiant à changement de phase à une température de 28°C. Enfin dans une troisième partie, nous donnerons les résultats des coefficients de frottement effectués sur des vis zinguées, traitées par une couche de passivation contenant les capsules. L'ensemble des synthèses réalisées et des résultats obtenus est regroupé en annexes 2, 3, 4 et 5.

A. Encapsulation du Polyalphaoléphine (PAO)

I. Choix du PAO

Les PAO sont des hydrocarbures de synthèse (cf chapitre II) qui sont largement utilisés dans l'industrie automobile et plus particulièrement dans la protection des moteurs. Ce sont des produits isoparaffiniques qui ne contiennent ni impuretés, ni composés aromatiques. Leur dénomination, PAO, est suivie d'un chiffre qui indique leur viscosité cinématique à 100°C (PAO 6, PAO 164...). Ils possèdent d'excellentes propriétés pour la lubrification : une viscosité élevée, un point d'écoulement bas, une faible volatilité et une très bonne résistance

aussi bien à la chaleur qu'à l'oxydation (Tableau 17). Le point d'écoulement représente la température pour laquelle le produit commence à s'écouler.

Huile	Point d'écoulement (°C)	Indice de viscosité	Résistance à l'oxydation	Résistance thermique
PAO	Très bas (-73 / -20 °C)	Très élevé (> 120)	Bonne	Bonne

Tableau 17 : Propriétés du PAO [140].

Compte-tenu des propriétés du PAO et en accord avec le comité de pilotage du projet IZAC, il a été décidé de l'encapsuler par de la silice et de traiter des vis zinguées par un bain contenant ces capsules afin de vérifier leur pouvoir lubrifiant.

II. Nanocapsules de silice contenant le PAO

La synthèse des nanocapsules de silice a été réalisée en utilisant la double émulsion Huile dans Eau dans Huile ($H_1/E/H_2$). L'objectif était d'utiliser les gouttelettes d'eau dans l'huile H_2 comme des nanoréservoirs afin de former une coque de silice autour des gouttelettes du lubrifiant H_1 dispersées dans la phase aqueuse. Le principe de cette synthèse est décrit plus en détail au paragraphe II.3.1.

Cette double émulsion a été préparée en deux étapes, la première étant la préparation de l'émulsion H_1/E pour laquelle deux protocoles ont été utilisés et l'effet de différents paramètres sur la synthèse a été étudié.

II.1. Produits utilisés

La phase aqueuse est obtenue en utilisant de l'eau purifiée par un système Milli-Q (Millipore), dont la résistivité est de 18,2MΩ/cm.

Deux huiles sont utilisées dans la double émulsion :

- le PAO DURASYN 164, huile à encapsuler,
- le cyclohexane, qui servira de phase continue de la double émulsion.

Dans le Tableau 18 sont présentées les caractéristiques physico-chimiques de ces deux huiles.

Produit	Fournisseur	Pureté	Structure	T _f (°C)	T _c (°C)	ρ (g/cm ³)	M (g/mol)
PAO (1-décène)	INEOS Oligomers	> 99%	C ₁₀ H ₂₀	-65	180	0,74	140
Cyclohexane	Fisher Sc.	> 99%	C ₆ H ₁₂	6,47	80,75	0,78	84

Tableau 18: Caractéristiques physico-chimiques du PAO et du cyclohexane.

Les tensioactifs utilisés pour l'encapsulation du PAO sont les esters de sorbitan, mieux connus sous les appellations commerciales de Tween (a) et Span (b). Ce sont des tensioactifs non-ioniques qui font partie de la famille des sucro-esters dont les avantages [141] [142] sont:

- matières premières peu coûteuses et renouvelables,
- biodégradabilité complète tant en aérobie qu'en anaérobie,
- molécules ne présentant ni toxicité (lors de la digestion, les sucro-esters sont converties en sucres et acides gras, donc en molécules métabolisables), ni caractère irritant,
- absence de goût et d'odeur,
- molécules non-ioniques,
- large gamme de structure disponible.

Ces tensioactifs sont largement utilisés en tant qu'émulsifiant dans l'industrie alimentaire et pharmaceutique. Par rapport aux tensioactifs ioniques, les sucro-esters possèdent une bonne stabilité dans différents milieux acides et alcalins. De plus la combinaison des Span, de HLB faible et Tween, de HLB fort, permet d'obtenir le HLB requis du lubrifiant utilisé pour augmenter la stabilité de l'émulsion. La combinaison du Span 80 et du Tween 80 est très souvent utilisée dans le cas des émulsions à base d'huiles minérales.

Le Span 80 (Figure 70) est un tensioactif non-ionique biodégradable issu de la réaction chimique entre l'acide oléique et le sorbitol. A température ambiante, c'est un liquide jaunâtre dont la valeur de la balance hydrophile/lipophile (HLB) est de 4,3, il est donc à caractère lipophile. Peltonen et *al.* [143] ont mesuré la tension interfaciale entre la phase

aqueuse et la phase huileuse en présence de Span 80 pour différents types d'alcane, du pentane au dodécane. Ils trouvent une CMC variant de $1,7 \cdot 10^{-5}$ mol/L à $1,9 \cdot 10^{-5}$ mol/L à 22°C.

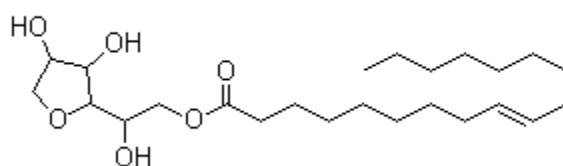


Figure 70: Span 80, HLB = 4,3.

C'est un ester de sorbitan très utilisé dans la formation d'émulsions H/E, surtout en combinaison avec son dérivé polyéthoxylé, le Tween 80 (Figure 71).

Comme le Span 80, le Tween 80 est un tensioactif non-ionique biodégradable mais ayant un HLB de 15, il est donc à caractère hydrophile. A température ambiante, il est sous forme de liquide jaunâtre. La CMC du Tween 80 est de l'ordre de $1,0 \cdot 10^{-5}$ mol/L à 22°C [108].

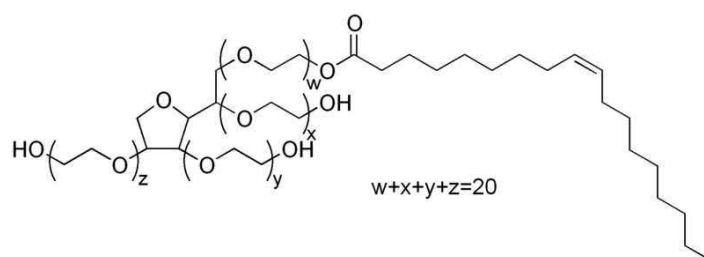


Figure 71 : Tween 80, HLB = 15.

II.2. Systèmes d'agitation et de mélange

Deux types d'agitateurs ont été utilisés : un agitateur magnétique, multipoint 15 de marque VARIOMAG, avec réglages de puissance pré-sélectionnable allant de 100 à 800 rpm et pour obtenir des fines gouttelettes d'huile, l'Ultra Turrax T25. Ce dernier permet de réduire et d'homogénéiser la taille des gouttelettes grâce à son système rotor/stator. La Figure 72 représente le principe de fonctionnement du système rotor/stator. La vitesse de rotation de l'Ultra Turrax T25 varie de 11000 rpm à 24000 rpm et cette vitesse élevée du rotor permet d'aspirer automatiquement le fluide dans le sens axial dans la tête de dispersion (1). Ensuite le fluide est comprimé dans le sens radial à travers les fentes du système rotor/stator (2). Ainsi, le matériel est soumis à de très hautes forces de cisaillement et de poussée et par la formation de haute turbulence dans l'interstice entre le rotor et le stator, un mélange optimal de la suspension est alors obtenu.

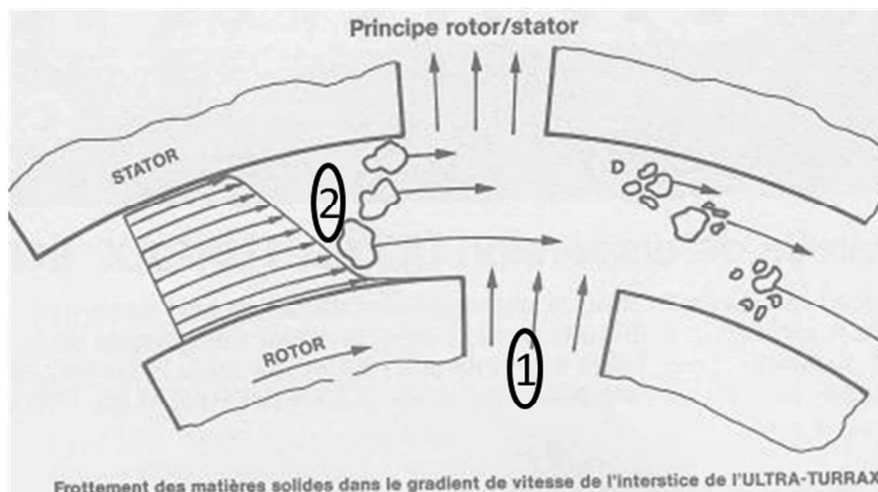


Figure 72 : Principe de dispersion et d'homogénéisation rotor/stator de l'Ultra Turrax [144].

II.3. Synthèse des nanocapsules

II.3.1. Principe de la synthèse

Une double émulsion $H_1/E/H_2$ a été utilisée pour la synthèse des nanocapsules. Pour obtenir cette double émulsion, l'idée a été de reprendre le protocole qui a permis à Bagwe et *al.* [107] d'obtenir des nanoparticules de silice (chapitre III) et de remplacer l'eau par une émulsion H_1/E .

La méthode consiste à préparer d'une part une émulsion de PAO dans l'eau en présence de tensioactifs et d'autre part une phase huileuse (cyclohexane) contenant un tensioactif non ionique (triton X-100) et un cotensioactif (hexanol). L'émulsion PAO/E est ajoutée progressivement dans la phase huileuse et devrait se retrouver sous forme de fines gouttelettes dans le cyclohexane (Figure 73). L'eau, située entre le PAO et le cyclohexane devrait former une couronne (en bleu sur la Figure 74) qui servira de réacteurs pour la synthèse de la silice autour du PAO à partir des réactions d'hydrolyse et condensation du TEOS. L'ammoniaque joue le rôle de catalyseur de condensation.

La Figure 73 résume le protocole de préparation de la double émulsion PAO/Eau/Cyclohexane.

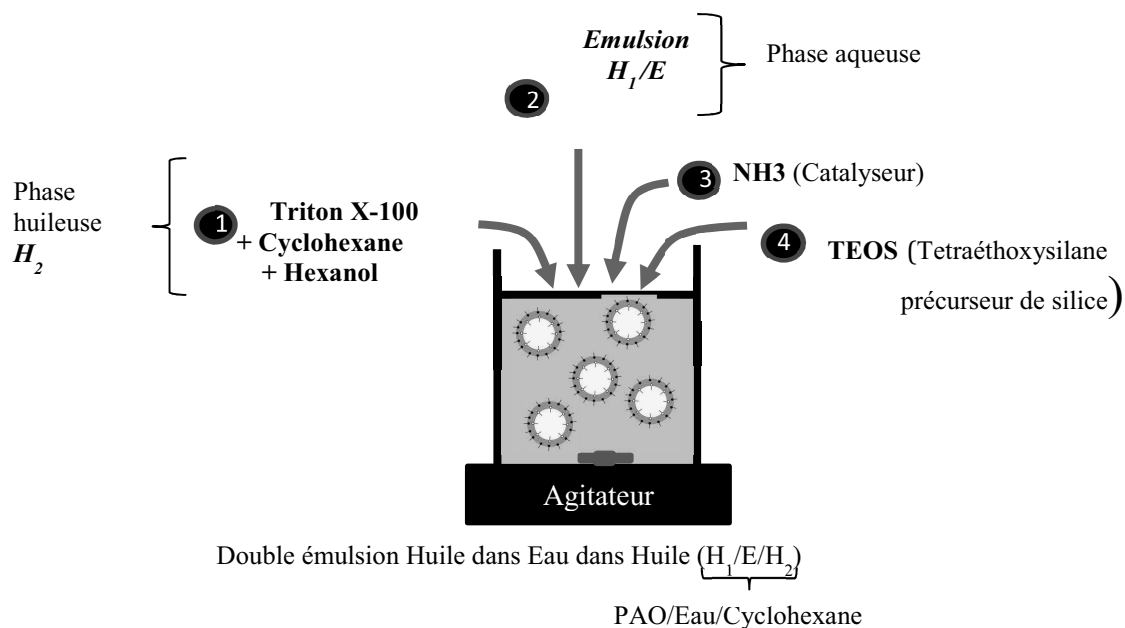


Figure 73 : Principe de la double émulsion PAO/Eau/Cyclohexane.

La solution contenant le triton X-100 et le cyclohexane est mise en agitation à 400 rpm sur un agitateur magnétique pendant 10 minutes. Puis l'hexanol, l'émulsion PAO/E, l'ammoniaque et le TEOS sont ajoutés, en respectant un temps d'agitation de 10 min entre chaque ajout. Le mélange est ensuite laissé en agitation pendant 24h pour la formation de la coque de silice autour du PAO.

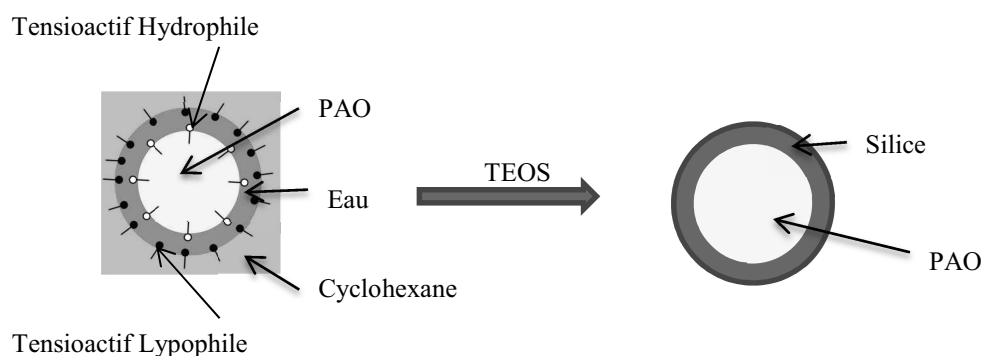


Figure 74 : Principe de l'obtention d'une capsule de silice contenant du PAO.

Afin d'augmenter la stabilité des émulsions et d'obtenir des capsules de formes et de tailles bien définies, différentes synthèses ont été réalisées en agissant sur la préparation de l'émulsion PAO/E. La taille des gouttelettes de PAO dans l'eau devraient déterminer l'ordre de grandeur de la taille des capsules.

II.3.2. Synthèse à partir de l'émulsion PAO/E préparée avec un tensioactif hydrophile : le tween 80

Afin d'obtenir des capsules de taille définie, il est nécessaire que l'émulsion PAO/E soit stable pendant le temps de la synthèse des capsules. Une émulsion de type H/E nécessite un tensioactif à caractère hydrophile. Le tween 80 est d'abord mélangé avec l'eau jusqu'à sa solubilisation. Ensuite le PAO est versé, goutte à goutte, dans le mélange obtenu.

- Effet de la vitesse d'émulsification

Des synthèses ont été réalisées en utilisant trois vitesses d'émulsification pour l'émulsion PAO/E (400, 11000 et 24000 rpm). Après émulsification à 400 rpm, un déphasage est observé au bout de quelques heures. Les particules synthétisées à partir de l'émulsification à 400 et 11000 rpm, ne sont pas bien formées et se présentent sous forme d'objets de forme plutôt ovoïdes (a). Avec une émulsification à 24000 rpm, les particules obtenues sont sphériques et leur taille moyenne, déterminée à partir des images MEB, est de 126 ± 15 nm (b).

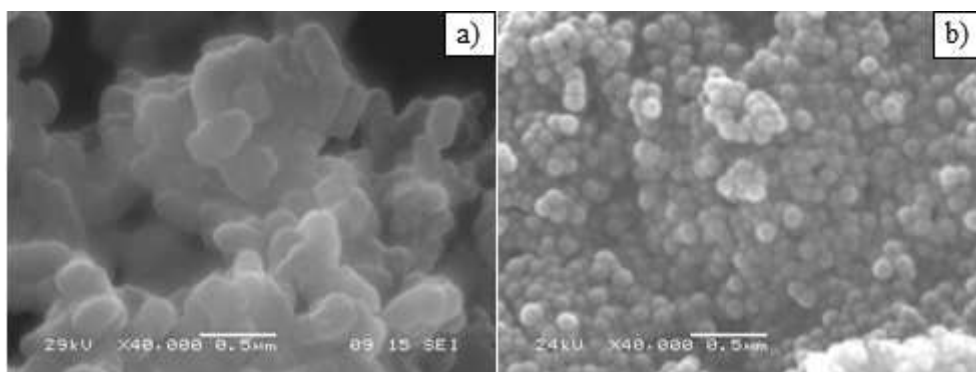


Figure 75 : Image MEB de la synthèse avec émulsification à 11000 rpm (a) et 24000 rpm (b).

- Effet de la nature du co-tensioactif

Dans la bibliographie [107], un co-tensioactif (un alcool) est souvent utilisé afin d'augmenter la stabilité des émulsions. Les effets de trois alcools (l'éthanol, le butanol et l'hexanol) ont été testés à 24000 rpm aussi bien sur la stabilité de l'émulsion PAO/E mais aussi sur la forme et la taille des capsules synthétisées. La stabilité des émulsions après 24 heures est améliorée par l'ajout des différents alcools mais leur nature n'a aucune influence ni sur la morphologie ni sur la taille des capsules obtenues (Figure 76).

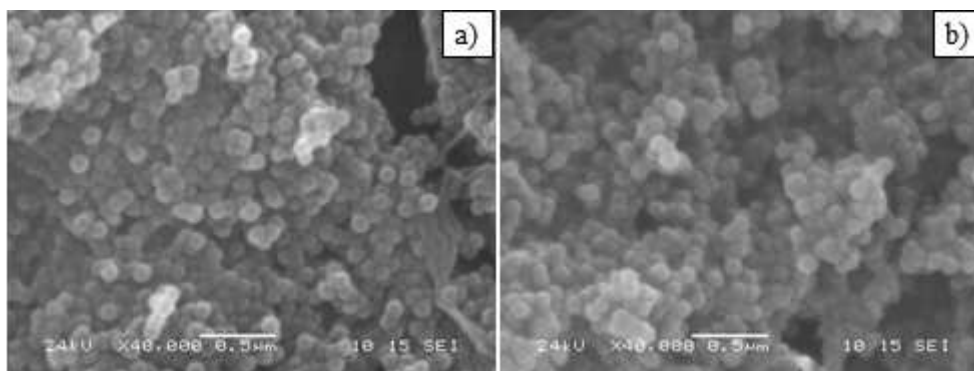


Figure 76 : Image MEB de la synthèse de capsule : avec éthanol (a) et hexanol (b)

Des capsules sphériques de taille 120 ± 10 nm sont obtenues quelle que soit la nature du co-tensioactif utilisé.

II.3.3. Synthèse à partir de l'émulsion PAO/E préparée avec un mélange de Span 80 et Tween 80

Afin d'améliorer la stabilité de l'émulsion PAO/E à faible vitesse de cisaillement, le HLB requis du PAO a été déterminé à partir de mélanges de deux tensioactifs (le span80 et le tween80). Différents mélanges avec un HLB variant de 6 à 14 ont été préparés. Les quantités nécessaires ont été obtenues en utilisant l'équation II.7 du chapitre II. Après émulsification à trois vitesses différentes, 400 (2h), 1000 (2h) ou 11000 rpm (3min), les émulsions ont été versées dans des éprouvettes graduées et une étude de stabilité a été réalisée par mesure de la hauteur des phases en fonction du temps.

- Emulsification à 400 rpm

La Figure 77 montre les déphasages observés après 72h dans les différentes éprouvettes contenant les émulsions réalisées à une vitesse d'émulsification de 400 rpm. Seule l'émulsion obtenue avec un mélange de tensioactifs de HLB 10 présente un faible déphasage.

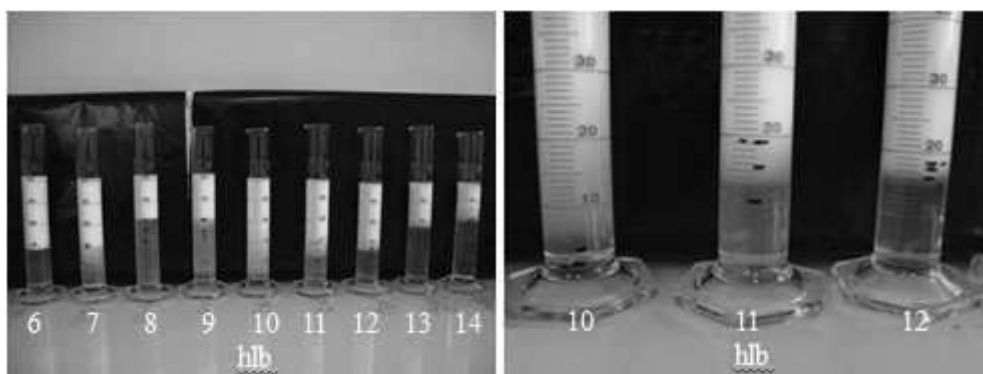


Figure 77 : Stabilité des émulsions après émulsification à 400 rpm.

La hauteur h_1 de la phase claire (dans la partie inférieure de l'éprouvette) a été mesurée en fonction du temps. h_0 est la hauteur totale du liquide. En traçant le rapport h_1/h_0 en fonction du temps (Figure 78), le rapport h_1/h_0 le plus faible indique le plus faible déphasage. La valeur du HLB requis du PAO est de 10.

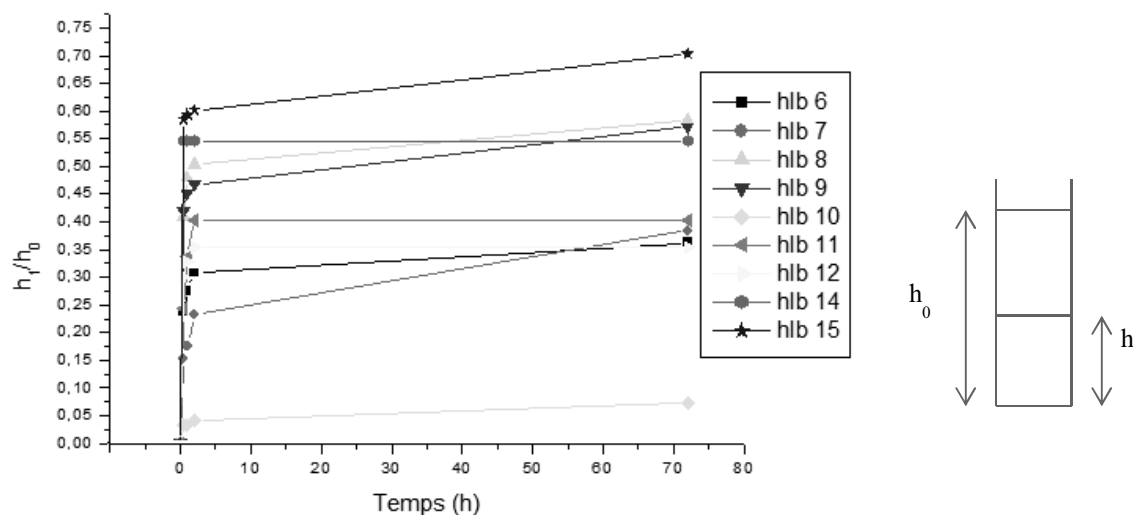


Figure 78 : Courbes de stabilité des émulsions réalisées à une vitesse d'agitation de 400 rpm pour différentes valeurs de HLB de mélanges de Span 80 et de Tween 80.

- Emulsification à 1000 rpm

A une vitesse d'émulsification de 1000 rpm, les déphasages dans les différentes éprouvettes semblent similaires à ceux obtenus en utilisant une vitesse de 400 rpm (Figure 79). A cette vitesse d'émulsification, les émulsions sont stables pour une valeur de HLB comprise entre 10 et 11. En effet, les rapports h_1/h_0 correspondant à ces valeurs de HLB sont identiques au bout de 72h (Figure 80).

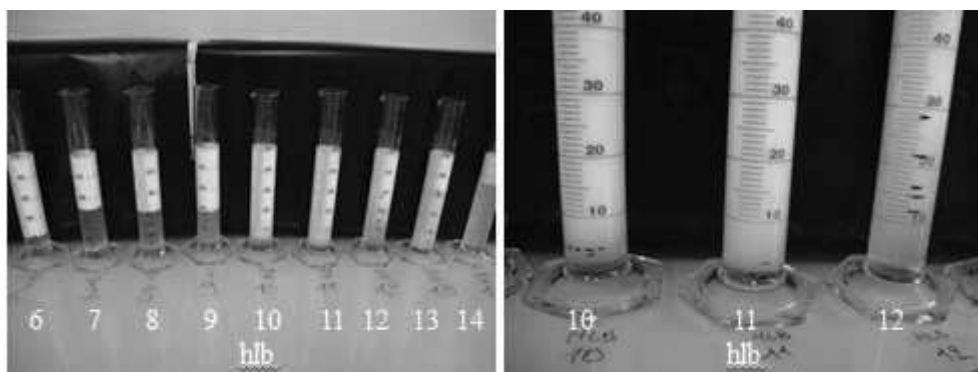


Figure 79 : Stabilité des émulsions après émulsification à 1000 rpm.

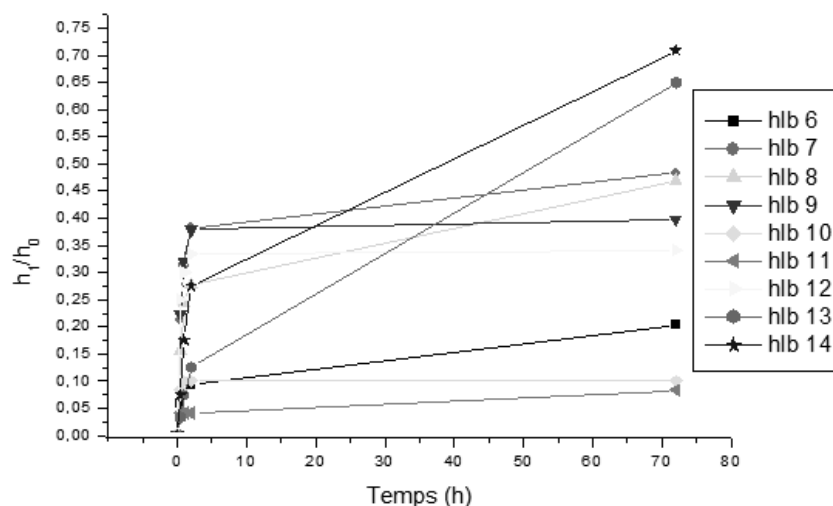


Figure 80 : Courbes de stabilité des émulsions réalisées à une vitesse d'agitation de 1000 rpm pour différentes valeurs de HLB de mélanges de Span 80 et de Tween 80.

- Emulsification à 11000 rpm

Avec une vitesse d'émulsification de 11000 rpm, toutes les émulsions restent homogènes après 72h au repos (Figure 81). A vitesse d'émulsification très élevée, la combinaison des deux tensioactifs pour obtenir le HLB requis du PAO semble avoir peu d'influence.

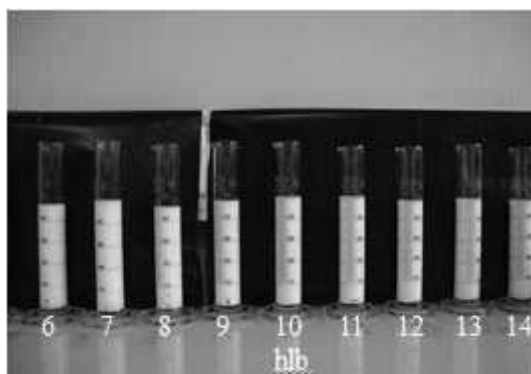


Figure 81 : Stabilité des émulsions après émulsification à 11000 rpm.

- Synthèse de capsules avec émulsification du système (PAO-Span 80)/(Eau-Tween 80) à 400 rpm

Avec une vitesse d'émulsification faible (400 rpm), il est donc possible d'obtenir une émulsion stable PAO/E en mélangeant deux tensioactifs, l'un hydrophile et l'autre hydrophobe. Pour obtenir cette émulsion PAO/E de $HLB_{requis} = 10$, le mélange (Span 80 + PAO) est versé, goutte à goutte, dans le mélange (Tween 80 + eau) puis laissé en agitation à

400 rpm pendant environ une heure. L'émulsion PAO/E obtenue est ensuite utilisée pour obtenir la double émulsion PAO/E/Cyclohexane afin de synthétiser les nanocapsules.

L'image MEB montre que les particules obtenues ont une légère augmentation de la taille 157 ± 17 nm (Figure 82) par rapport aux synthèses n'utilisant qu'un seul tensioactif par exemple le tween 80.

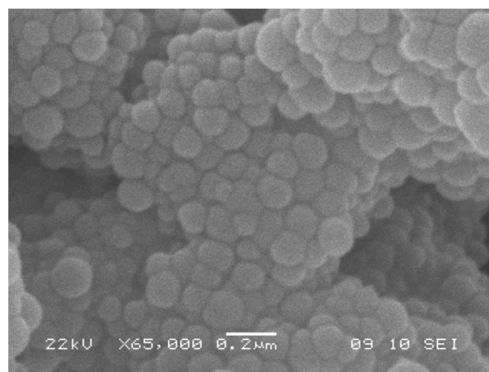


Figure 82 : Image MEB de capsules obtenues par mélange de Span80 et Tween80 à 400 rpm.

Par ce procédé, la taille des capsules (de 120 à 160 nm) est légèrement plus importante que celles des particules de silice (100 nm) servant de référence. Cette augmentation de taille pourrait être due à la présence du PAO.

II.3.4. Caractérisations des capsules et mise en évidence de l'encapsulation du PAO

Différentes techniques de caractérisation ont alors été utilisées afin de savoir si le PAO était encapsulé par la silice : la spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR), la calorimétrie différentielle à balayage et l'analyse de carbone organique total après dissolution de la silice à pH très basique. Les analyses présentées ci-après concernent les capsules obtenues à partir de l'émulsion PAO/E préparée avec un mélange de Tween80 et de Span80.

- Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR)

L'analyse des fonctions chimiques présentes dans l'échantillon a été effectuée par FTIR.

Le Tableau 19 présente les bandes de vibrations de certaines fonctions chimiques.

Composés	Vibrations caractéristiques	Fréquence de vibrations (cm ⁻¹)
Alcane	CH _x stretching	2950-2850
	CH _x déformation	1500-1400
Composé organique Insaturé	CH _x stretching	3050-3000
	C=C stretching	1600-1500
	Aromatique substitute (CH)	1900-1700
	Aromatique bending	800-750
Alcool	C-O stretching	1250-1050
Silice	SiOH stretching	3600
	Si-O stretching	1080
	Si-O bending	805
	Si-O rocking	450

Tableau 19: Fréquences de vibrations de quelques fonctions chimiques.

La Figure 83 et la Figure 84 montrent respectivement les spectres infrarouges des particules de silice qui ont été synthétisées et ceux du PAO seul.

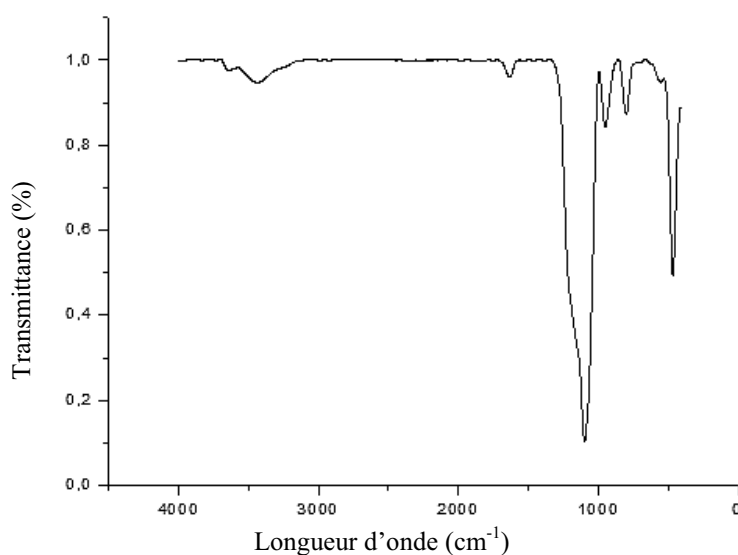


Figure 83 : Spectre infrarouge des particules de silice.

Pour les particules de silice nous retrouvons bien les bandes de vibration de SiOH stretching (3600 cm^{-1}), SiO stretching (1080 cm^{-1}), SiO bending (805 cm^{-1}) et SiO rocking (450 cm^{-1}). Pour le PAO, nous retrouvons les bandes de vibrations du CHx stretching ($2950\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$) et CHx déformation ($1500\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$).

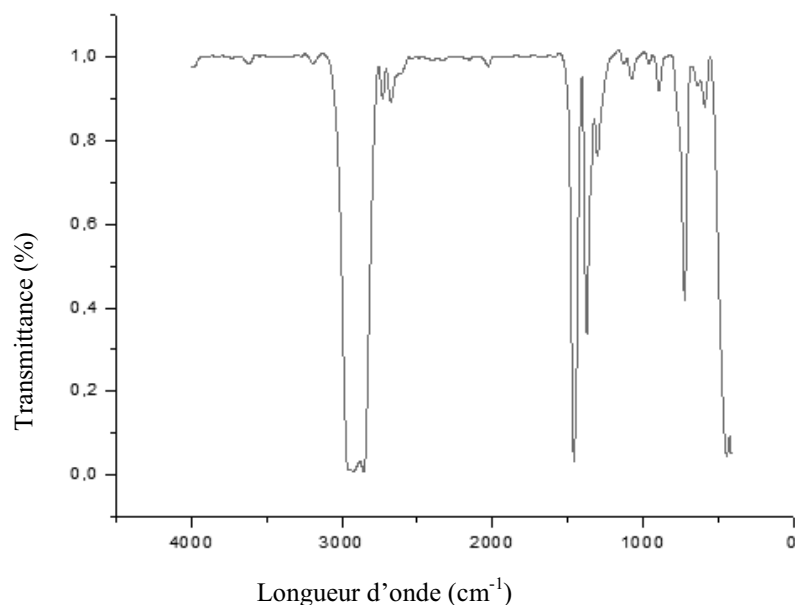


Figure 84 : Spectre infrarouge du PAO.

La Figure 85 montre le spectre infrarouge obtenu dans le cas des capsules de silice.

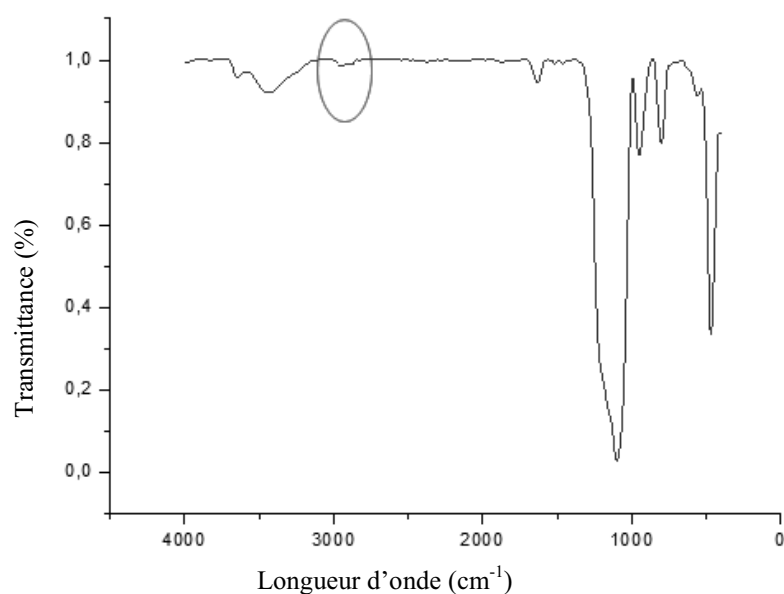


Figure 85 : Spectre infrarouge des capsules de silice.

Le spectre infrarouge des capsules montre la présence des bandes de vibration de la silice ainsi qu'une faible intensité vers 2900 cm^{-1} qui pourrait être de la bande de vibration CHx stretching ($2950\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$) du PAO.

Cependant, les analyses par FTIR ne permettent pas d'affirmer si le PAO a été encapsulé par la silice, même si la présence semble être détectée.

- Calorimètre différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage permet d'étudier les transitions thermiques d'un échantillon, c'est-à-dire les changements de phases qui interviennent dans un échantillon lorsqu'il est chauffé ou refroidi. Le PAO, ayant un changement de phase aux environ de 180°C , nous avons choisi d'appliquer le protocole suivant : une montée en température à $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, de 25°C jusqu'à 400°C . Nous avons analysé les particules de silice, le PAO pur et les capsules en appliquant ce protocole.

La Figure 86, la Figure 87 et la Figure 88 montrent respectivement les courbes de DSC des particules de silice, du PAO et des capsules.

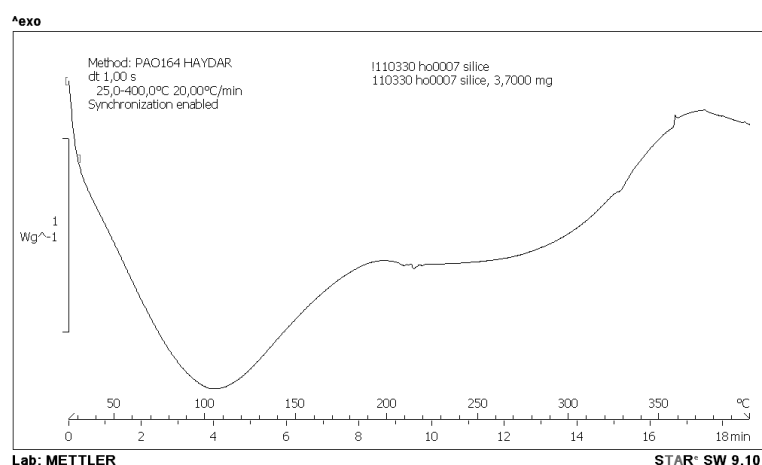


Figure 86 : Courbe de DSC des particules de silice.

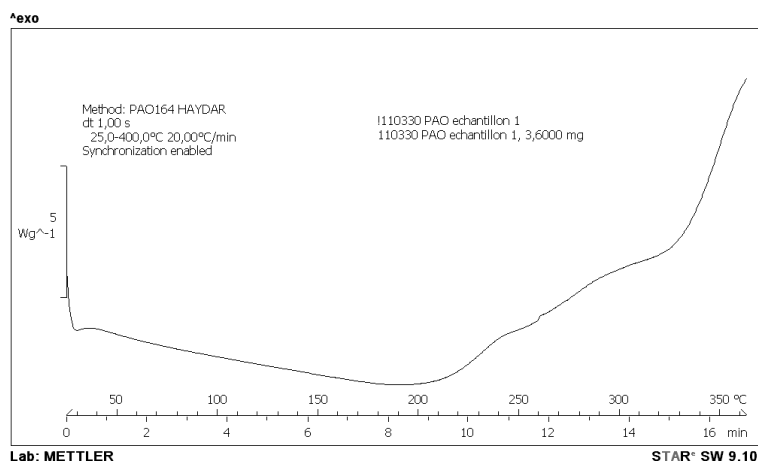


Figure 87 : Courbe de DSC du PAO.

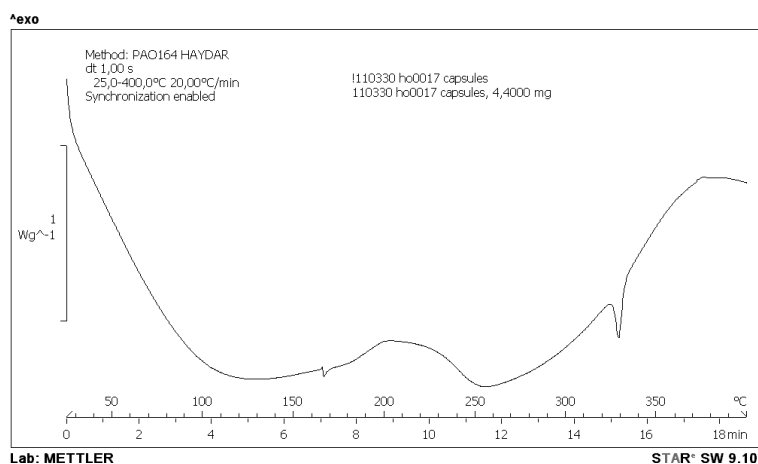


Figure 88 : Courbes de DSC des capsules.

La courbe DSC des capsules montre la présence de 2 changements de phase (vers 100°C et 200°C) présents sur les courbes DSC des particules de silice (vers 100°C) et du PAO (vers 200°C). Ces analyses montrent également que le PAO est présent dans les capsules.

- Analyse du carbone organique total (TOC)

Afin de confirmer les résultats obtenus par FTIR et par DSC, nous avons dosé le carbone présent dans la solution après dissolution de la coque de silice. La Figure 89 montre la teneur en carbone des capsules de silice après 3 rinçages à l'eau et après dissolution de la coque avec une solution de soude à 2M, pH=14.

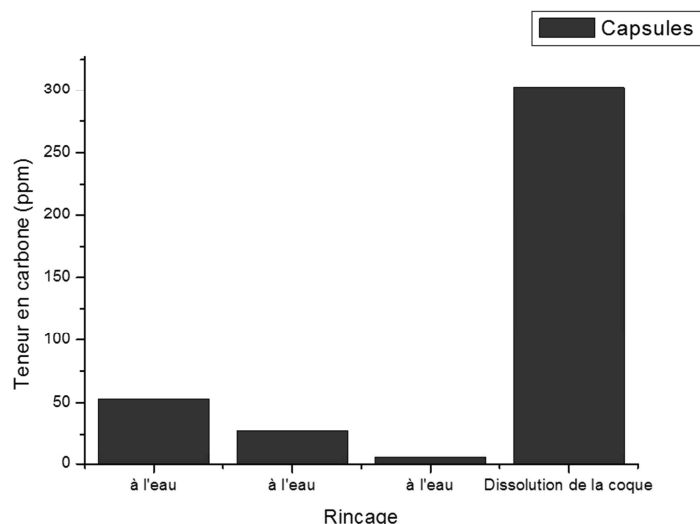


Figure 89 : Teneur en carbone des capsules après rinçage et dissolution de la coque.

La première étape a consisté à rincer les capsules à l'eau, avant analyse, afin d'éliminer toute trace de résidu à la surface des coques de silice. Une deuxième étape a consisté à dissoudre la coque de silice avant analyse par ajout de soude. Cette étape permet de libérer le PAO, ce qui devrait augmenter la teneur en carbone, après analyse.

Les 3 rinçages à l'eau ont permis de diminuer la teneur en carbone de la suspension contenant les capsules, qui est passé de 53 ppm à 5,4 ppm. La teneur en carbone, après dissolution de la coque, augmente nettement en atteignant environ 300 ppm. Cette forte augmentation du carbone confirme la présence d'un composé organique à l'intérieur des capsules, principalement du PAO.

- MEB-FIB

Afin d'avoir une confirmation que des capsules ont bien été formées et de déterminer l'épaisseur de la coque, les capsules ont été érodées par un faisceau d'ions (FIB). Le FIB étant couplé à un MEB, les capsules peuvent être observées après érosion mais le problème rencontré a été le manque d'adhérence des particules sur le substrat. En effet elles se détachaient de la surface sous l'effet de l'énergie apportée par le faisceau d'ions (de taille environ 20 nm). Par conséquent, les capsules ont été préalablement enrobées dans une résine, l'ensemble a été érodé par le faisceau d'ions et des images MEB ont été obtenues (Figure 90). Nous arrivons à distinguer la présence des particules mais il est impossible de distinguer si elles sont sous forme de capsules.

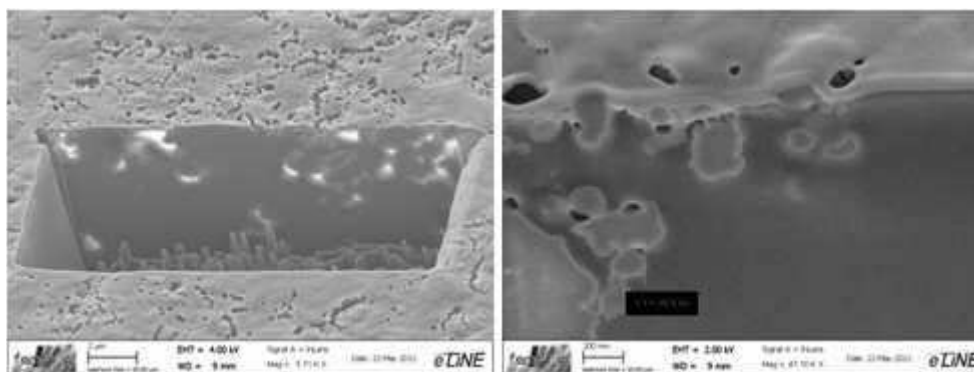


Figure 90 : Image FIB des capsules de silice enrobées dans une résine.

II.4. Taux de PAO encapsulé

Après avoir optimisé l'analyse en DSC, le taux de PAO encapsulé a pu être déterminé. En effet, un nouveau protocole a été utilisé : une montée en température à 2°C/min de 25°C jusqu'à 400°C. Le changement de phase est effectué lentement et illustré par l'apparition d'un pic bien défini sur les courbes de variation d'énergie en fonction du temps (voir chapitre I). En analysant par DSC les particules de silice (Figure 91), le PAO (Figure 92) et les capsules (Figure 93) et en comparant les pics de changement de phase apparaissant à la même température, le taux de PAO peut ainsi être obtenu à partir des aires sous les pics (Figure 92 et Figure 93).

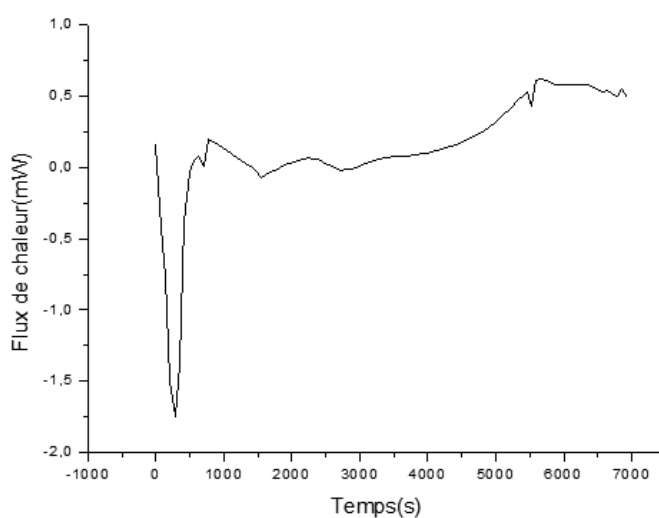


Figure 91 : Courbe DSC des particules de silice.

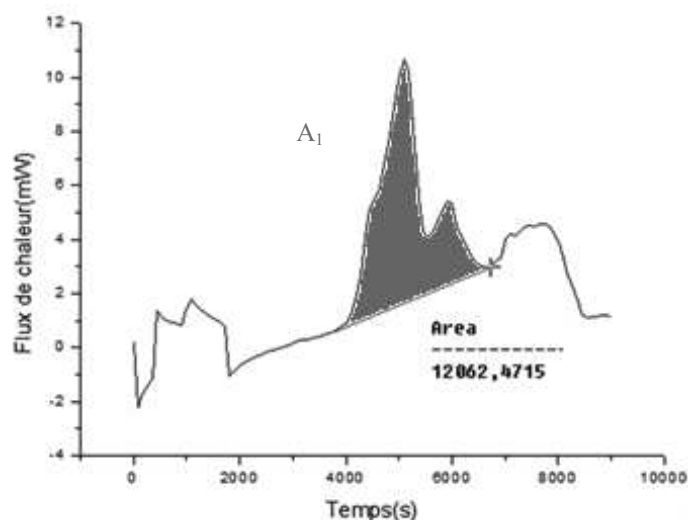


Figure 92 : Courbe DSC du PAO.

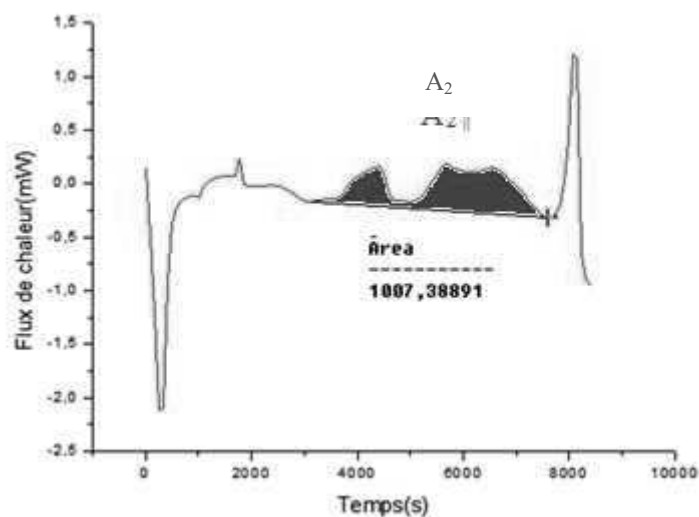


Figure 93 : Courbe DSC des nanocapsules.

La courbe DSC des nanocapsules laisse apparaître des pics visibles entre 3500 et 7500 s. Ces pics ne sont pas présents sur la courbe DSC de la silice mais visibles sur la courbe DSC du PAO pour des temps légèrement différents (entre 4000 et 7000 s). Ces pics confirment que les nanocapsules sont bien formées de silice et que le PAO est bien présent. Pour calculer le taux de PAO encapsulé, il est nécessaire de calculer l'aire sous les pics de la Figure 92 et de la Figure 93 correspondant au changement de phase du PAO. Ainsi il est possible de calculer la masse de PAO encapsulé par la relation :

$$m_{PAO_{encapsulé}} = \frac{m_{PAO} \times A_1}{A_2} \quad IV.1$$

avec A_1 aire sous la courbe pour une masse de PAO et pour des temps compris entre 4000 s et 7000 s. Ce domaine correspond à un domaine de température de 130°C à 230 °C où a lieu le changement de phase du PAO. A_2 est l'aire sous la courbe pour les capsules dans le même domaine de temps (et de température). Le taux de PAO encapsulé est déterminé par la relation :

$$Tx_{PAO} = \frac{m_{PAO_{encapsulé}}}{m_{capsules}} \quad IV.2$$

Pour ces nanocapsules, le taux de PAO encapsulé est très faible de l'ordre de 10 %.

II.5. Conclusion

La synthèse des capsules a été effectuée en utilisant une double émulsion PAO/E/Cyclohexane, en milieu basique. L'étude a surtout été menée sur la préparation de la première émulsion PAO/E et les conséquences pour la synthèse des capsules. Cette préparation a été faite selon deux protocoles différents, comme le montre la Figure 94.

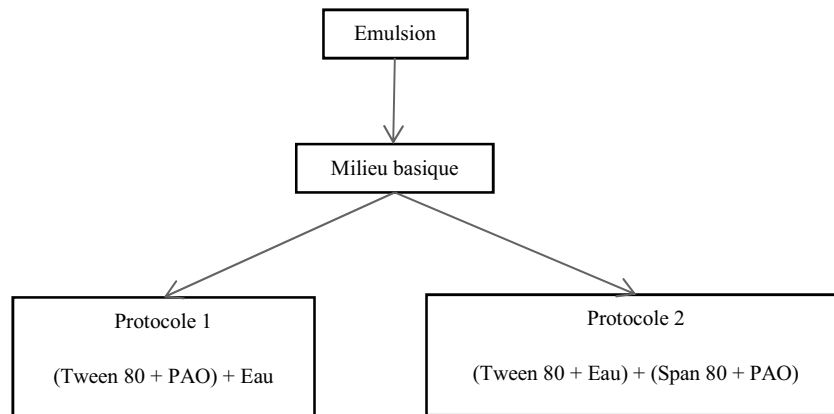


Figure 94 : Schéma simplifié de la synthèse des capsules en milieu basique.

Cependant la synthèse en milieu basique ne permet pas d'obtenir des tailles supérieures à 200 nm, ce qui rend très difficile la découpe des capsules, l'observation et la détermination de l'épaisseur de la coque. Dans le cas des capsules synthétisées selon le protocole 2, les différentes techniques ont révélé la présence du PAO, mais avec un taux très faible, de l'ordre de 10 %. Il est probable que des microsphères soient formées à partir de

cette synthèse. Afin d'obtenir une gamme de taille de particules plus étendues (de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres au micromètre) et d'obtenir un taux d'encapsulation plus important, nous avons envisagé une autre voie de synthèse : la polymérisation interfaciale en milieu acide.

III. Microcapsules de silice contenant le PAO

III.1. Principe de synthèse des capsules en milieu acide

La procédure d'encapsulation du PAO est basée sur celle utilisée par Zhang et al. [145], qui leur a permis de synthétiser en milieu acide (pH = 2,5) des microcapsules de silice contenant du n-octadécane de taille comprise entre 7 et 16 μm . La synthèse des microcapsules a été effectuée à partir d'une simple émulsion Huile dans Eau (H/E). L'idée est d'appliquer le même protocole utilisé par Zhang en remplaçant le n-octadécane par le PAO puis de l'améliorer et d'essayer de réduire la taille en étudiant l'effet des paramètres de synthèse. La Figure 95 et la Figure 97 illustrent la procédure de synthèse qui se fait en trois étapes.

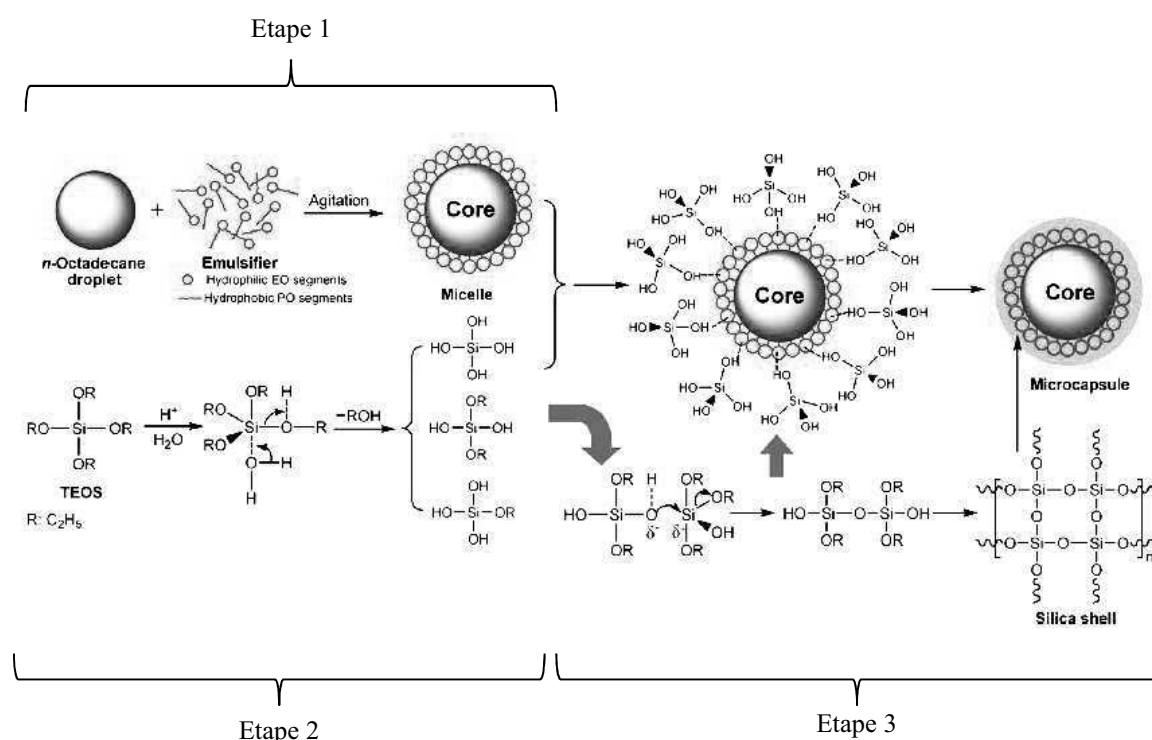


Figure 95 : Schéma de la formation du microcapsule de silice contenant le n-octadécane via le procédé sol-gel [145].

La première étape consiste à former l'émulsion H/E en mélangeant un tensioactif non ionique (Pluronic 123), l'eau et le n-octadécane. Le tensioactif Pluronic 123 (Figure 96)

est un copolymère tribloc, de HLB 8, connu sous l'abréviation PEO-PPO-PEO (Polyéthylèneglycol-Polypropylèneglycol-Polyéthylèneglycol) ou encore $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ [146]. Sa CMC est de $6,78 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ à 25°C [147].

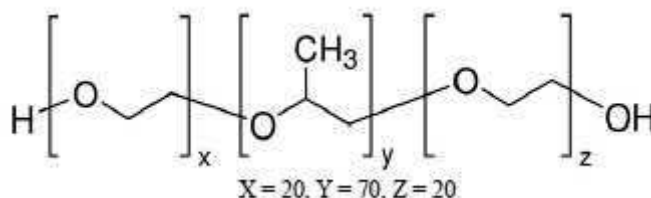


Figure 96 : Pluronic 123.

La deuxième étape consiste à hydrolyser le TEOS dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à pH compris entre 2 et 2,5 afin d'obtenir des groupements silanols. La troisième étape est la formation de la coque de silice à la surface des gouttelettes du n-octadécane à travers une réaction de condensation entre les molécules de TEOS hydrolysé. En effet l'ajout du TEOS hydrolysé, goutte à goutte, dans l'émulsion contenant le n-octadécane (Figure 97), entraîne la formation de liaisons hydrogène entre les groupements silanols du TEOS et les parties hydrophiles PEO du copolymère à la surface des gouttelettes du n-octadécane.

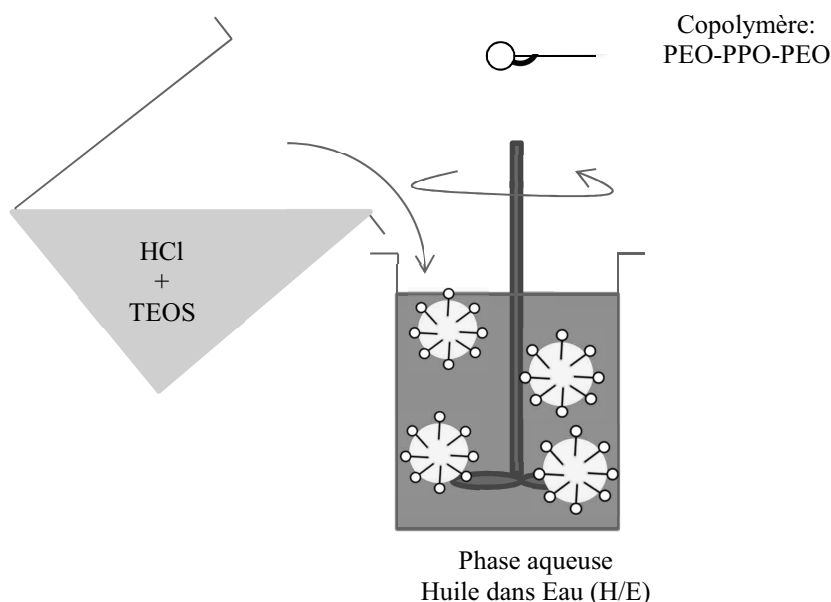


Figure 97: Principe de la synthèse des capsules en milieu acide.

Le même principe a été appliqué pour encapsuler le PAO par la silice. Le copolymère PEO-PPO-PEO est d'abord mélangé à l'eau Milli-Q jusqu'à sa solubilisation avant l'ajout du PAO goutte à goutte. Une émulsion PAO/E est alors obtenue et le TEOS préalablement hydrolysé en milieu acide est ajouté goutte à goutte. Pour cette première synthèse, les quantités des différents réactifs sont les mêmes que celles indiquées dans la publication (Tableau 20). Afin d'éliminer tout résidu de synthèse et de récupérer les capsules formées après 24h d'agitation, le mélange subit quatre lavages successifs. Un volume d'éthanol est ajouté dans le mélange, suivi d'une agitation magnétique de 10 min. Ensuite le mélange est centrifugé à 14000 rpm pendant 10 min, le surnageant est enlevé et le culot est redispersé dans l'éthanol pour subir un deuxième lavage.... Au dernier lavage avec l'eau Milli-Q, les capsules sont, soit laissées en solution, soit séchées avant d'être analysées par les différents techniques d'analyse.

Etape 1 : preparation de l'émulsion	Pluronic P123(g)	0,5
	Eau (mL)	300
	Vitesse d'agitation (rpm)	400
	Temps d'agitation (h)	16
	PAO (g)	30
	Vitesse d'agitation (rpm)	2000
	Temps d'agitation (h)	3
Etape 2 : hydrolyse du TEOS	Solution d'HCl (g) pH=2,5	18
	TEOS (g)	30
	Vitesse d'agitation (rpm)	400
Etape 3 : mélange total	Temps d'agitation (h)	24

Tableau 20 : Synthèse des microcapsules de silice contenant le PAO [145].

III.2. Etude des paramètres de synthèse des microcapsules

Différents paramètres ont été étudiés pour la synthèse des microcapsules de silice contenant le PAO. Les principaux résultats sont présentés.

- Effet de la vitesse d'émulsification

La première étape de la synthèse à savoir la préparation de l'émulsion PAO/E a été préparée en utilisant trois vitesses d'émulsification : 400, 2000 et 24000 rpm. Les deux autres étapes ont été effectuées avec une vitesse d'agitation constante qui est de 400 rpm. La vitesse de 2000 rpm a été choisie compte tenu de la vitesse spécifiée (3000 rpm) dans les travaux de Zhang *et al.* [145] et des dispositifs d'agitation disponibles au laboratoire. Nous avons réalisé

des synthèses à une vitesse plus faible (agitation magnétique) et à une vitesse plus élevée (Ultra turrax). Les images obtenues par MEB, montre que les résultats sont totalement différents selon la vitesse d'émulsification (Figure 98).

A 400 rpm, quelques particules sphériques semblent être formées parmi des feuillets de silice. A 2000 rpm, les particules sont sous forme de « flocons ». A 24000 rpm, des agrégats se sont formés et quelques capsules sphériques de taille polydisperse et supérieure au micromètre peuvent être observées. En supposant que la taille des particules soit corrélée à la taille des gouttelettes de l'émulsion, il semble que dans ce cas il y a eu coalescence des gouttelettes et que l'émulsion ne soit pas stable.

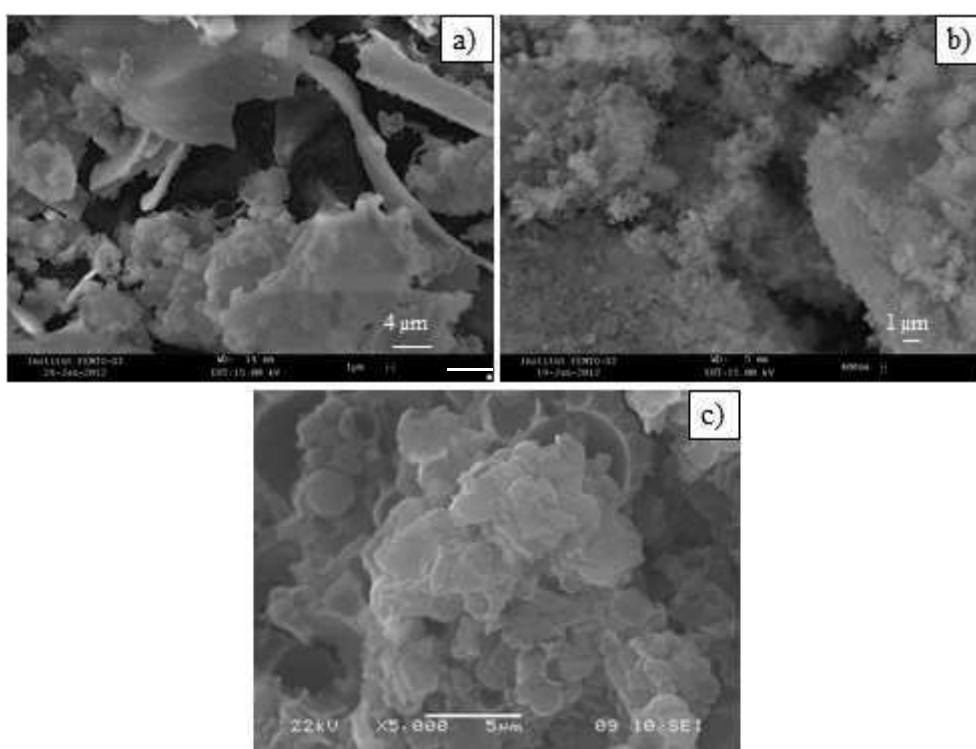


Figure 98 : Images MEB des synthèses obtenues avec émulsification à 400 rpm(a), 2000 rpm (b) et 24000 rpm (c).

En vue d'une application industrielle, nous avons essayé dans un premier temps d'optimiser la synthèse en utilisant l'émulsification à la vitesse la plus faible, donc à 400 rpm et en modifiant la quantité de Pluronic 123.

- Effet de la quantité de Pluronic 123

Différentes émulsions PAO/E ont été préparées en modifiant la quantité de copolymère Pluronic 123 par rapport à la synthèse précédente, les quantités des autres réactifs, restant inchangées. La masse introduite a été multipliée tout d'abord par 2, puis par

10 puis par 20. Les images MEB (Figure 99) montrent que les résultats sont différents et dépendent de la masse du copolymère utilisé. Avec la masse du Pluronic 123 multiplié par 2, quelques particules sphériques apparaissent avec toujours des feuillets de silice plus épais et plus nombreux. En multipliant la masse du Pluronic par 10, des filaments agrégés sont apparus, mais aucune présence de particules sphériques n'est observée. En multipliant la masse du Pluronic par 20, la morphologie est complètement différente et aucune particule sphérique n'est présente. L'augmentation de la masse du Pluronic ne semble pas améliorer la formation des capsules sphériques individuelles.

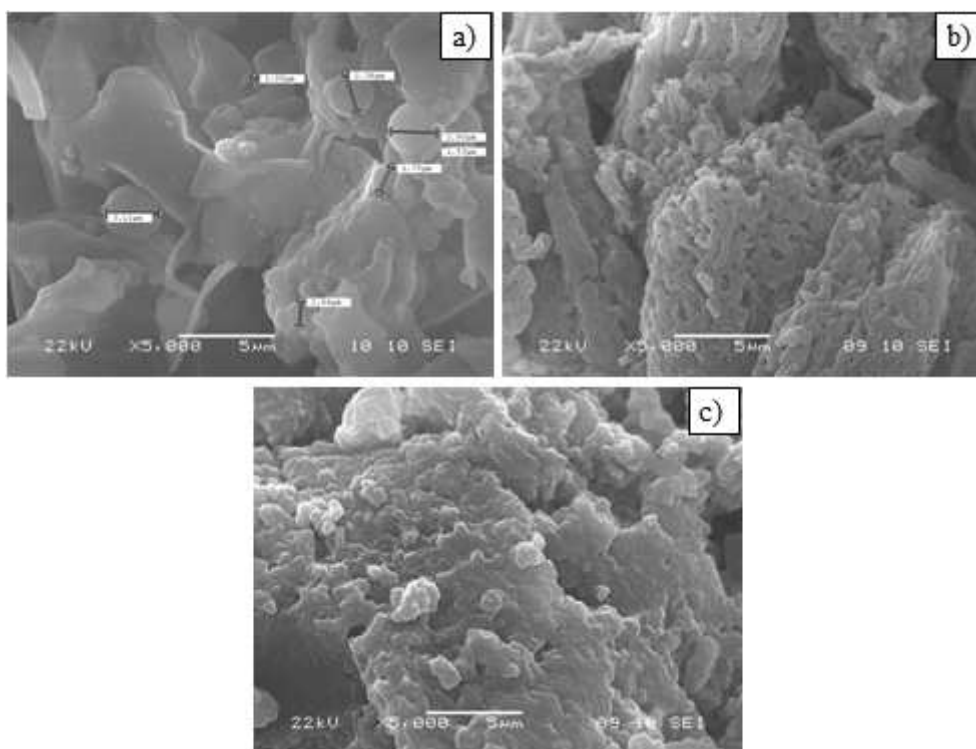


Figure 99 : Images MEB des synthèses à 400 rpm avec la masse de Pluronic 123 $\times 2$ (a) ; $\times 10$ (b) et $\times 20$ (c).

- Effets d'autres paramètres de synthèse

L'effet d'autres paramètres sur la synthèse, réalisée avec 0.5 g de Pluronic 123 et à une vitesse d'émulsification de 400 rpm, a été étudié : la température, la nature du tensioactif (utilisation du triton X-100 au lieu du copolymère), la concentration en TEOS... Mais les résultats ont été similaires, il n'y avait pas de capsules présentes dans le culot récupéré après centrifugation.

Cependant, en reproduisant la synthèse de départ avec émulsification à 400 rpm, le surnageant a été récupéré après la première centrifugation puis lavé plusieurs fois et séché. Une poudre a ainsi pu être obtenue et observée au MEB (Figure 100). Des particules

polydisperses de formes sphériques ont été formées dont les tailles varient entre 1 μm et 5 μm .

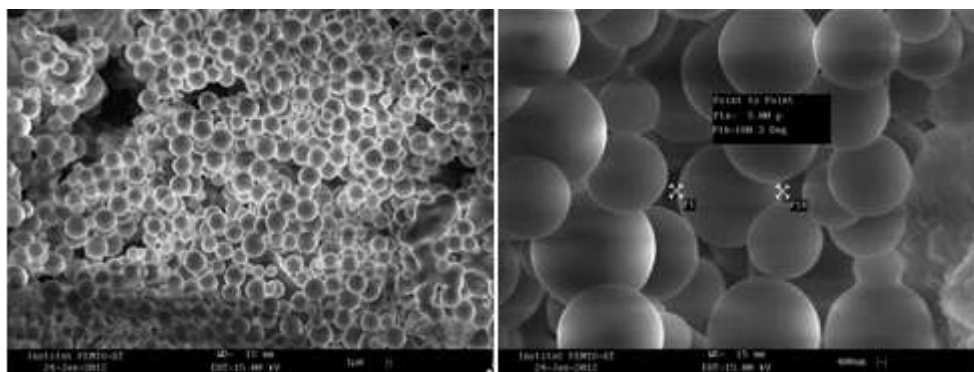


Figure 100 : Images MEB des particules contenu dans le surnageant après centrifugation.

Cet échantillon a ensuite été analysé par FTIR (Figure 101).

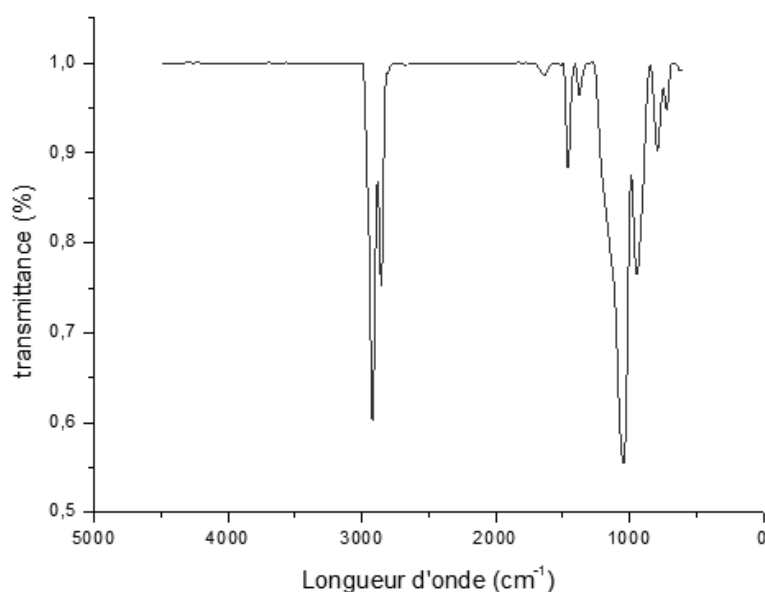


Figure 101 : Spectre infrarouge des capsules de silice obtenues par synthèse en milieu acide.

Le spectre fait apparaître les bandes de vibrations des groupements SiO (ex 1085 cm^{-1}) de la silice ainsi que les bandes de vibration du groupement CH (2950-2850 cm^{-1}), avec une intensité assez élevée. Ce résultat montre que la silice a bien été formée et que le PAO est bien présent dans cet échantillon.

Afin de connaître le taux de présence du PAO, l'échantillon a été analysé par DSC. La Figure 102, la Figure 103 et la Figure 104 représentent respectivement les mesures DSC pour la silice, le PAO et les capsules de silice.

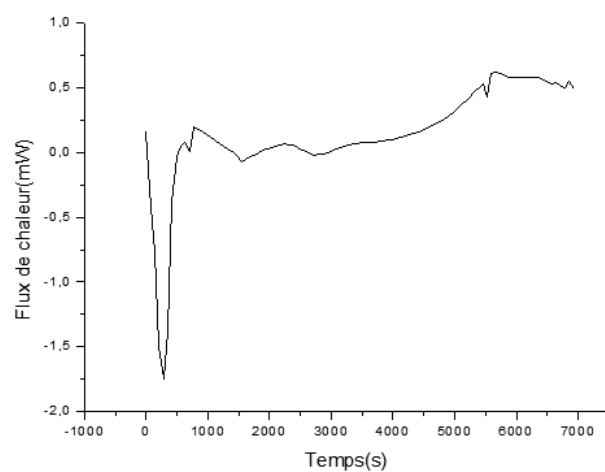


Figure 102 : Courbe DSC de la silice.

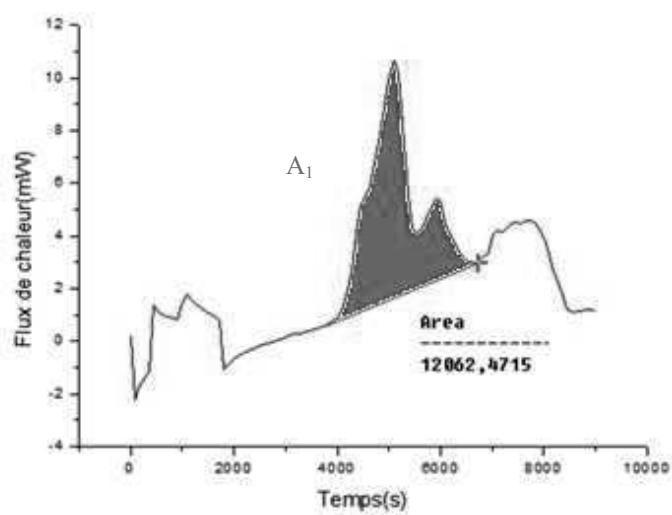


Figure 103 : Courbe DSC du PAO.

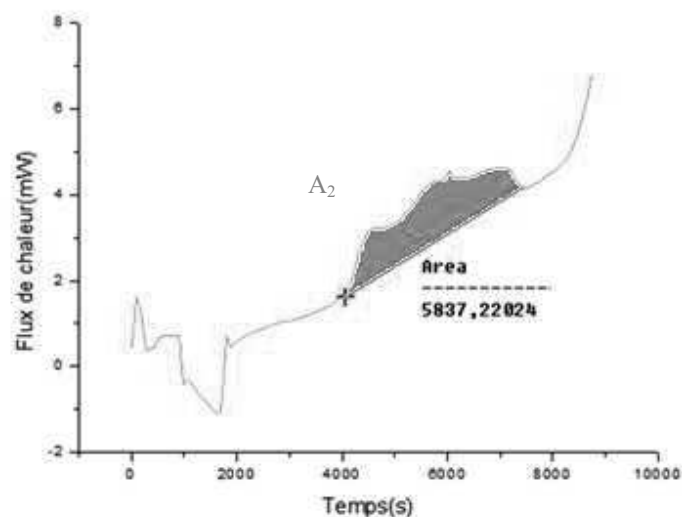


Figure 104 : Courbe DSC des capsules.

Ainsi en utilisant les relations IV.1 et IV.2, le taux de PAO calculé est de l'ordre de 57 % pour les microcapsules.

Afin de savoir si les particules obtenues sont bien des capsules, l'échantillon a été enrobé avec une résine puis analysé par MEB-FIB.

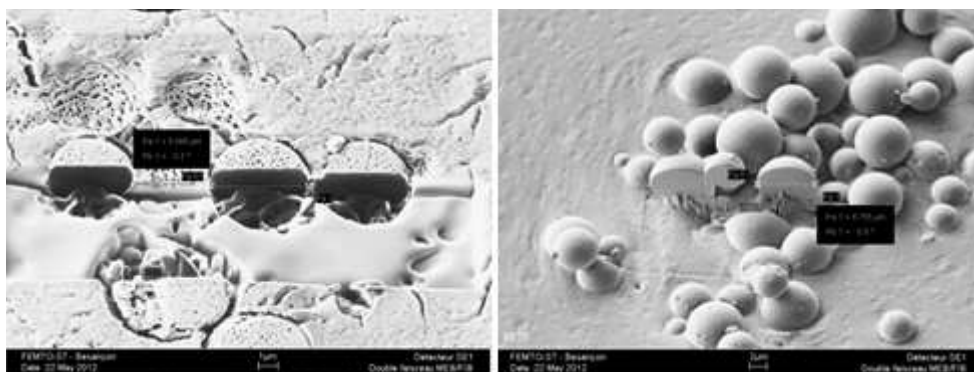


Figure 105 : Images FIB des particules obtenues.

Après la découpe réalisée sur trois particules par le faisceau d'ions, il apparaît que ces particules sont pleines et non creuses. Ces résultats ne permettent pas de confirmer que des capsules ont été formées. Cependant d'après le taux de présence du PAO qui est de l'ordre de 57 %, il est probable que des particules pleines et des capsules ont été formées simultanément. Le PAO pourrait également être encapsulé sous forme de microsphères. Nous avons alors cherché à optimiser cette synthèse en modifiant des paramètres de synthèse, malheureusement nous n'avons pas pu obtenir les particules sphériques malgré de nombreux essais.

III.3. Conclusion

La synthèse en milieu acide a permis d'obtenir des particules sphériques de taille supérieure au micromètre. Les observations au MEB, l'analyse par FTIR et l'analyse par DSC confirment la présence du PAO avec un taux de 57 %. Cependant le MEB-FIB a montré que les quelques particules analysées sont pleines.

N'ayant pas réussi à mettre en évidence la coque des capsules du PAO et à obtenir des capsules de taille submicronique, les synthèses ont été réalisées avec le n-octadécane qui est une huile à changement de phase à une température environ de 28°C.

B. Encapsulation du n-octadécane

I. Propriétés du n-octadécane et protocole de synthèse

Le n-octadécane est un lubrifiant minéral appartenant à la famille des alcanes. Il est considéré comme un matériau à changement de phase (MCP), dont le changement de phase, fusion/solidification, se situe à environ 28°C [145]. Selon la température, il est alors possible d'encapsuler le lubrifiant soit sous sa forme liquide, soit sous sa forme solide. Les propriétés physico-chimiques du n-octadécane utilisé dans cette étude sont regroupées dans le Tableau 21.

Fournisseur	Pureté (%)	Structure	T _f (°C)	ρ (g/cm ³)	M (g/mol)
Alfa Aesar	99	C ₁₈ H ₃₈	27,8	0,777	254,49

Tableau 21 : Propriétés du n-octadécane [148].

Le premier protocole testé pour réaliser la synthèse des capsules de silice contenant le n-octadécane est celui présenté par Zhang et al. [145]. Rappelons que ce protocole est basé sur une simple émulsion H/E avec comme tensioactif le copolymère Pluronic 123. Après solubilisation de 0,5 g de Pluronic 123 dans 300 mL d'eau Milli-Q à 35°C, 30g de n-octadécane, chauffé à 35°C est alors ajouté goutte à goutte et l'ensemble est émulsifié puis le pH est ajusté à 2,5 avec une solution de HCl 2M. 30g de TEOS préalablement hydrolysé dans une solution à pH 2,5 sont alors ajoutés dans l'émulsion. La solution est laissée en agitation pendant 24h à 35°C. Dans leurs travaux Zhang *et al.* ont récupéré les capsules en utilisant une

filtration. Nous avons également essayé de filtrer mais les essais n'ont pas été concluants. Il était difficile de récupérer des capsules. La récupération des capsules a donc été réalisée par une série de quatre centrifugations/ lavages à l'éthanol (30% en masse) effectuée également à 35°C afin d'éliminer tout résidu de synthèse (principalement le n-octadécane non encapsulé).

II. Stabilité de l'émulsion n-octadécane/eau

Avant d'effectuer la synthèse des capsules, une étude de stabilité de l'émulsion n-octadécane/eau a été menée. Trois émulsions ont été préparées à 35°C en utilisant trois vitesses d'émulsification : 400 rpm (2h d'agitation), 2000 rpm (2h d'agitation) et 11000 rpm (3 minutes d'agitation). La Figure 106 montre les émulsions dans des éprouvettes graduées après 72h au repos.

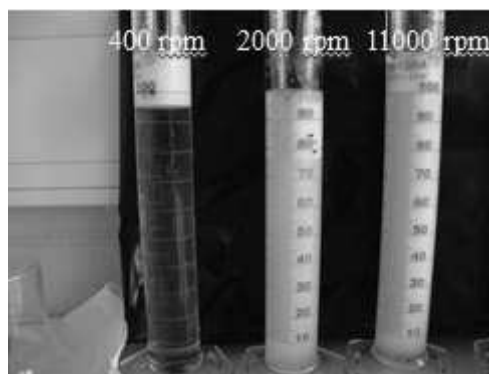


Figure 106 : Stabilité des émulsions réalisées à une vitesse d'agitation à 400, 2000 et 11000 rpm, après 72h au repos.

Le rapport h_1/h_0 , hauteur de la phase inférieure sur la hauteur totale en fonction du temps de repos est représenté sur la Figure 107. Le crémage apparaît très vite pour l'émulsion préparée avec une agitation à 400 rpm. La phase inférieure est complètement translucide montrant que les gouttelettes de n-octadécane se sont retrouvées dans la phase supérieure.

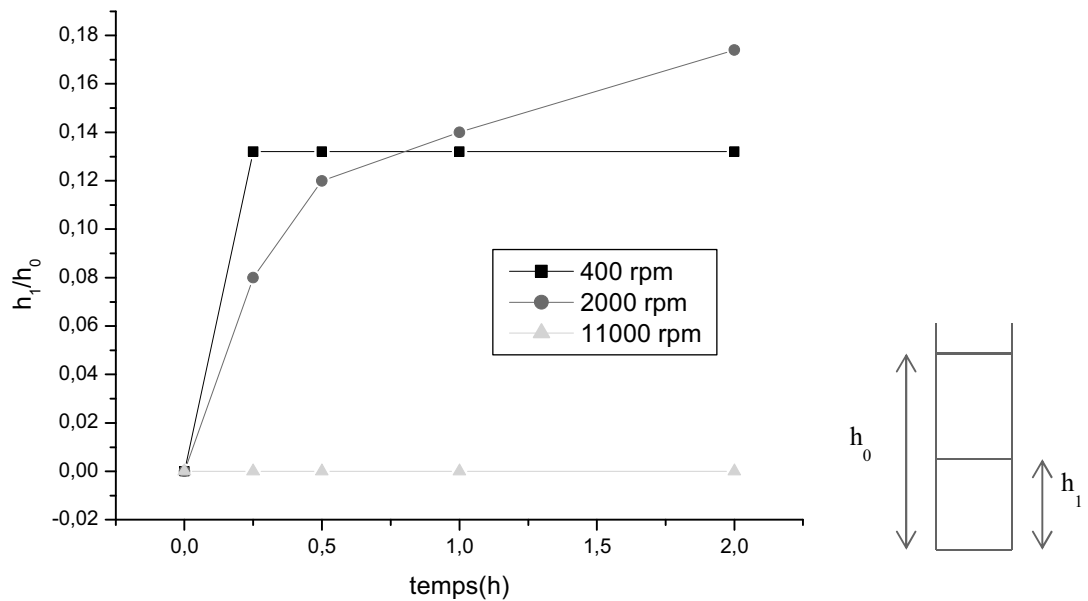


Figure 107 : Courbes de stabilité à 400, 2000 et 11000 rpm.

A 2000 rpm, la séparation de l'émulsion en deux phases se réalise plus lentement. La phase supérieure est plus opalescente que la phase inférieure. Les images obtenues au microscope optique (Figure 108) de l'émulsion à $t = 0h$ avant la séparation de phase (a), de la phase supérieure (b) et de la partie inférieure (c) à $t = 72h$ indiquent que les grosses gouttelettes de n-octadécane semblent se trouver dans la phase supérieure tandis que les plus petites semblent se trouver dans la phase inférieure. L'émulsion après agitation (Figure 108 a) contient des gouttelettes sphériques et polydisperses dont les tailles varient d'une dizaine de micromètres à quelques dizaines de micromètres. Au bout de quelques heures, les plus grosses gouttelettes de n-octadécane remontent en surface, coalescent et forment la phase supérieure (Figure 108 b) tandis que les petites gouttelettes de l'ordre de quelques micromètres restent en suspension dans la partie inférieure (Figure 108 c).

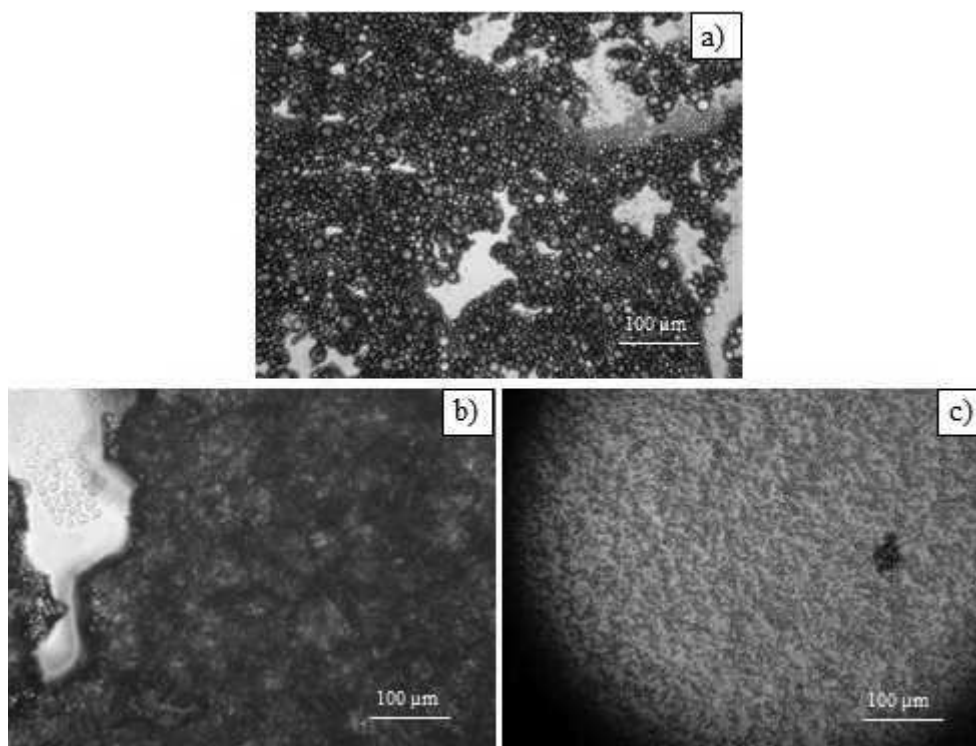


Figure 108 : Images de l'émulsion a), du crémage b) et de la partie inférieure c) de l'émulsion après 72h au repos.

A 11000 rpm l'émulsion reste stable même au bout de 72h. L'observation au microscope optique montre que les gouttelettes sont de petite taille (Figure 109).

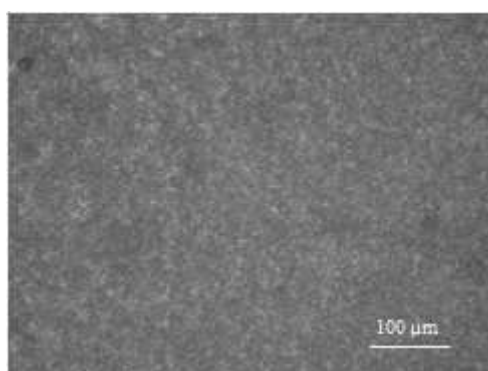


Figure 109 : Image au microscope optique de l'émulsion à 11000 rpm.

En prenant en compte ces résultats, les synthèses suivantes ont été effectuées avec une vitesse d'émulsification à 2000 rpm ou à 11000 rpm.

III. Synthèse des capsules

III.1. Voies de synthèse

Afin d'optimiser la polymérisation autour des gouttelettes et d'encapsuler le n-octadécane par la silice, différentes synthèses ont été réalisées par modification de paramètres selon deux voies (Figure 110). La voie 1 est basée sur la publication de Zhang et al. [145] et consiste à synthétiser les capsules immédiatement après la réalisation de l'émulsion n-octadécane/eau par ajout du TEOS hydrolysé préalablement. La voie 2 consiste à utiliser la partie inférieure de l'émulsion après crémage. En effet, lors de l'étude de la stabilité de l'émulsion, nous avons vu que celle-ci se sépare en deux phases au bout de 2h de repos et que la phase inférieure reste opalescente pendant plusieurs heures indiquant sa stabilité. Le TEOS hydrolysé est donc ajouté dans cette partie inférieure après prélèvement.

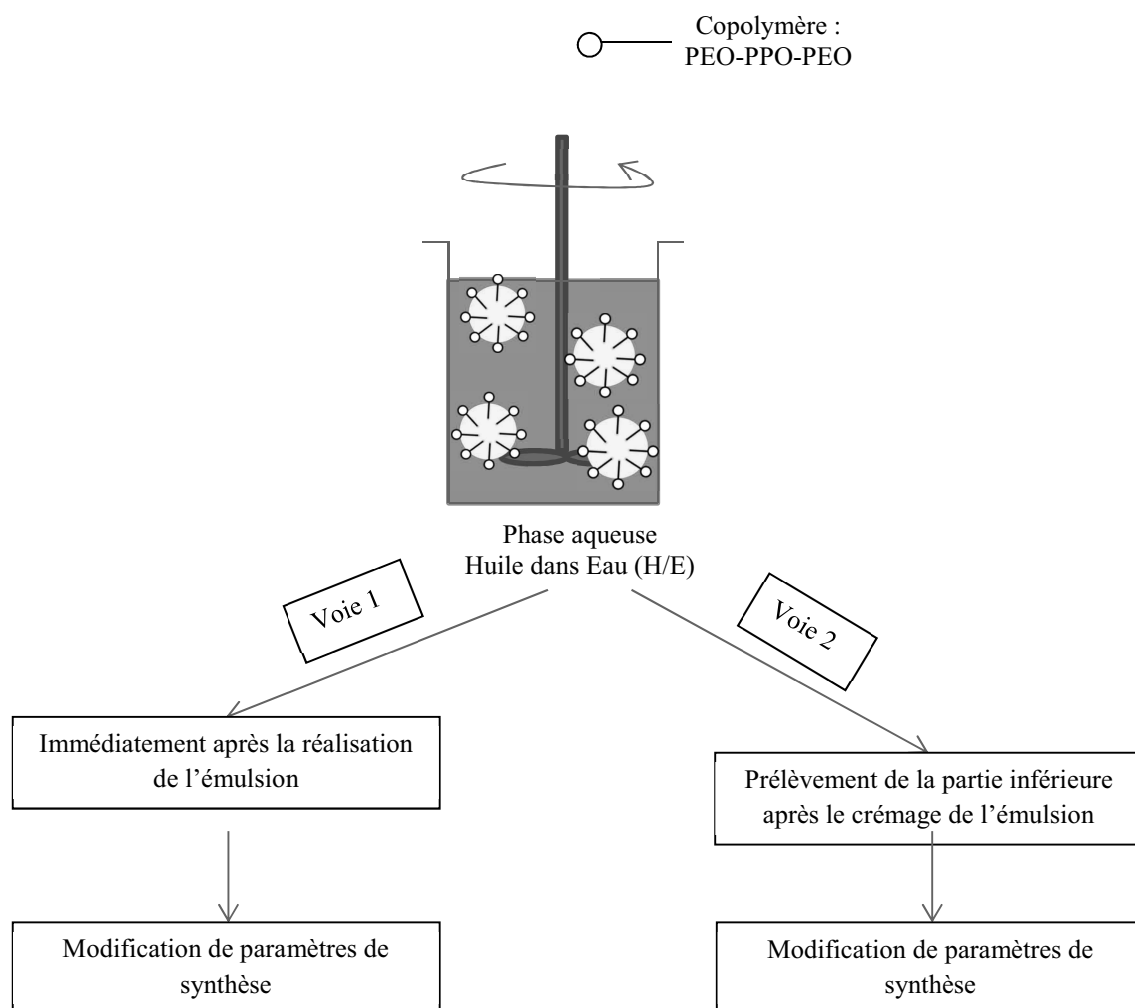


Figure 110 : Schéma des deux voies de synthèse des microcapsules.

III.2. Voie 1 : Synthèse des capsules immédiatement après réalisation de l'émulsion

III.2.1. Effet de vitesse d'émulsification

- A 2000 rpm à 35°C

Une première synthèse a été réalisée en suivant le même protocole et les mêmes quantités de réactifs que ceux indiqués par Zhang et *al.* (Chapitre IV, paragraphe III), seule la vitesse est différente, 2000 rpm au lieu de 3000 rpm. Cette synthèse n'a pas donné de capsules sphériques individuelles comme le montrent les images MEB (Figure 111).

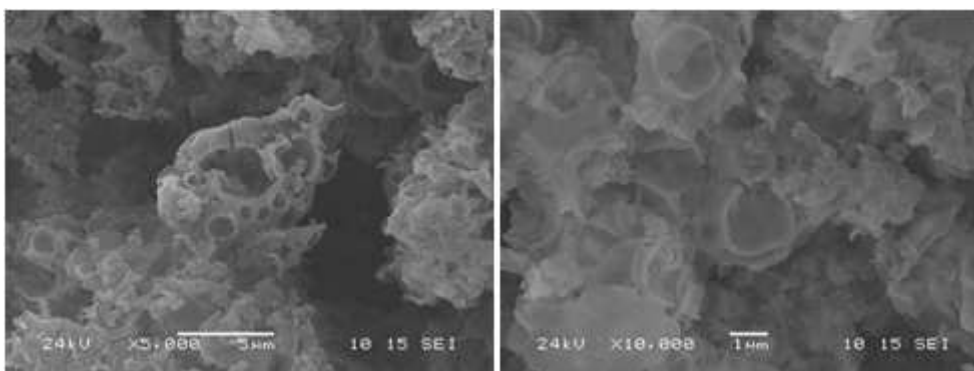


Figure 111 : Images de deux synthèses obtenues avec émulsification à 2000 rpm.

La polymérisation autour des gouttelettes n'a pas complètement aboutie. La condensation du TEOS hydrolysé se fait en partie autour des gouttelettes mais également dans l'émulsion. Toutefois nous pouvons voir sur l'image de droite des capsules éclatées dont la taille est de plusieurs micromètres.

- A 11000 rpm à 35°C

Afin de diminuer la taille des gouttelettes de n-octadécane pour obtenir des capsules plus petites, l'émulsion a été réalisée à une vitesse d'émulsification de 11000 rpm. Après synthèse, aucune capsule ne semble être formée. En revanche, des débris de bloc de silice apparaissent sur les images MEB (Figure 112).

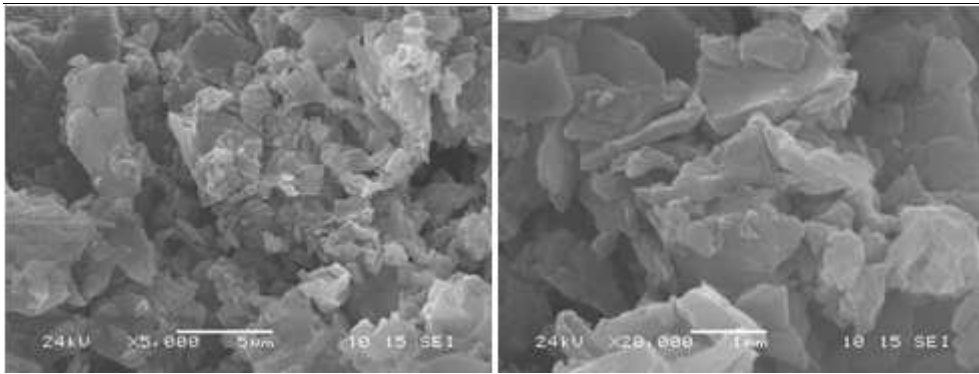


Figure 112 : Images MEB de la synthèse obtenue avec une émulsification de 11000 rpm.

La réalisation de l'émulsion à la vitesse de 11000 rpm n'a pas amélioré la formation des capsules par rapport à celle obtenue à 2000 rpm. L'effet des autres paramètres de synthèse est donc étudié en réalisant l'émulsion à la vitesse de 2000 rpm.

III.2.2. Effet de la température

L'encapsulation du n-octadécane sous forme liquide n'ayant pas abouti, nous avons essayé de l'encapsuler sous forme solide, en diminuant la température en dessous de 28°C. Pour cela, l'émulsion préparée à 35°C avec une vitesse d'émulsification à 2000 rpm est brutalement refroidie, dans un bain réfrigéré à 10°C puis mise sous agitation. Le TEOS préalablement hydrolysé est ensuite ajouté afin que la polymérisation interfaciale puisse se réaliser autour des gouttelettes solides. L'ensemble est laissé sous agitation 24h à 10°C. Après quatre séries de centrifugation/lavage à l'éthanol, le culot est récupéré. Le produit obtenu est ensuite été observé au MEB (Figure 113).

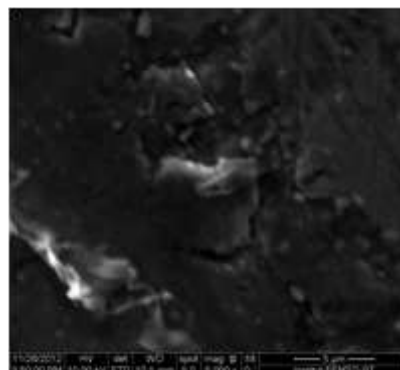


Figure 113 : Image MEB de la synthèse réfrigérée à 10°C.

Les résultats attendus, c'est-à-dire des capsules sphériques et monodisperses ne sont pas confirmés par observation MEB du culot récupéré après centrifugation. La silice formée se trouve sous une forme compacte.

III.2.3. Synthèse à 35°C avec un initiateur de polymérisation

La synthèse à 35°C a donné de meilleurs résultats qu'à 10°C. C'est pourquoi, nous avons continué les synthèses à 35°C. Un initiateur de polymérisation a été introduit afin d'optimiser la polymérisation [149] autour des gouttelettes de n-octadécane. L'initiateur utilisé est également un organosilane, le n-octadécyltriéthoxysilane (Figure 114) dont les propriétés sont regroupées dans le Tableau 22.

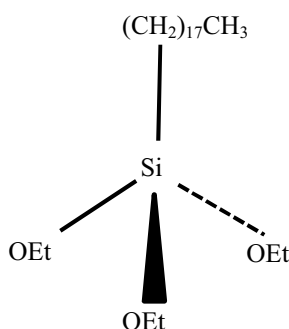


Figure 114 : Formule du n-octadécyltriéthoxysilane.

Fournisseur	Pureté (%)	Structure	T _f (°C)	ρ (g/cm ³)	M (g/mol)
ABCR	95	C ₂₄ H ₅₂ O ₃ Si	10-12	0,869	416,75

Tableau 22 : Propriétés du n-octadécyltriéthoxysilane [150].

Du fait de sa longue chaîne carbonée, son adsorption à l'interface huile/eau devrait être favorisée, la chaîne carbonée étant dirigée dans la phase huileuse et la partie triéthoxysilane dans la phase aqueuse. L'hydrolyse de l'organosilane dans la phase aqueuse va permettre d'obtenir des silanols à l'interface huile/eau. En ajoutant le TEOS, précurseur de la silice dans l'émulsion, ce dernier va également s'hydrolyser et former d'autres silanols. Puis ces différents silanols devraient se condenser et former des ponts siloxanes autour des gouttelettes de n-octadécane (Figure 115). Trois protocoles ont été testés.

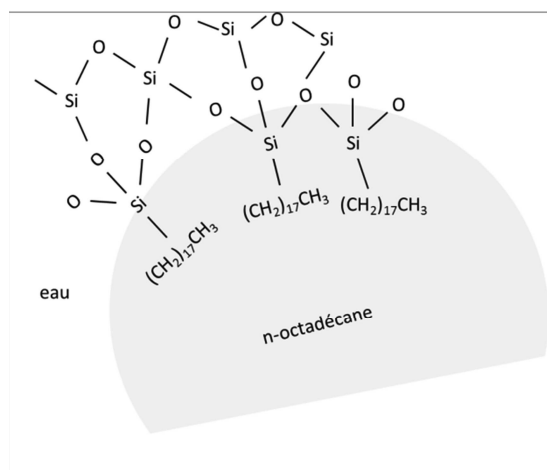


Figure 115 : Couplage du n-octadécyltriéthoxysilane et du TEOS.

- Ajout d'initiateur après émulsification à 35°C et ajustement du pH à 2,5

Le n-octadécyltriéthoxysilane est ajouté à l'émulsion n-octadécane/eau préparée à 35°C. Après ajustement du pH de l'émulsion à environ 2,5 avec une solution d'HCl 2M, le TEOS préalablement hydrolysé est ajouté. Le résultat de la synthèse est similaire aux résultats obtenus dans les mêmes conditions sans initiateur. En effet, les images MEB (Figure 116) montrent également que des capsules sont formées mais nous n'observons pas de capsules individuelles.

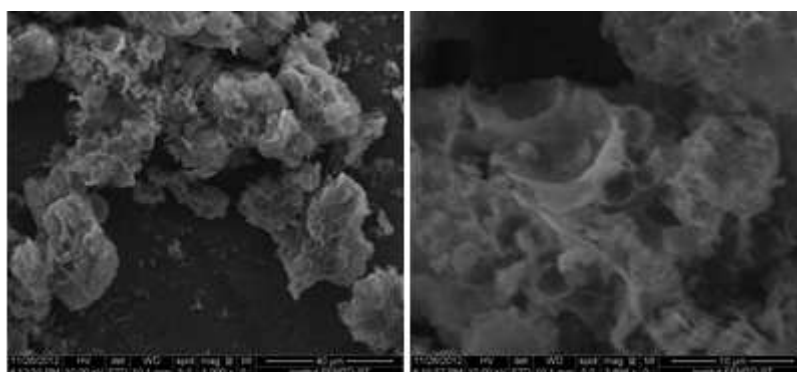


Figure 116 : Images MEB de la synthèse à pH acide avec un initiateur de polymérisation.

Pour cette synthèse à 35°C à pH 2,5, l'ajout de l'initiateur de polymérisation (n-octadécyltriéthoxysilane) ne permet pas d'obtenir des capsules de n-octadécane.

- Ajout de l'initiateur après émulsification et ajustement du pH à 2,5 puis à 8,5.

Comme précédemment, l'initiateur a été ajouté après avoir préparé l'émulsion à 35°C. Le pH est ensuite ajusté à 2,5 avec la solution d'HCl 2M pour favoriser l'hydrolyse du

TEOS et former des silanols. Puis le pH du milieu est ensuite augmenté à environ 8,5 avec l'ajout d'ammoniaque pour accélérer la condensation des silanols et ainsi favoriser la polymérisation. Les images MEB (Figure 117) indiquent que la synthèse n'est pas améliorée.

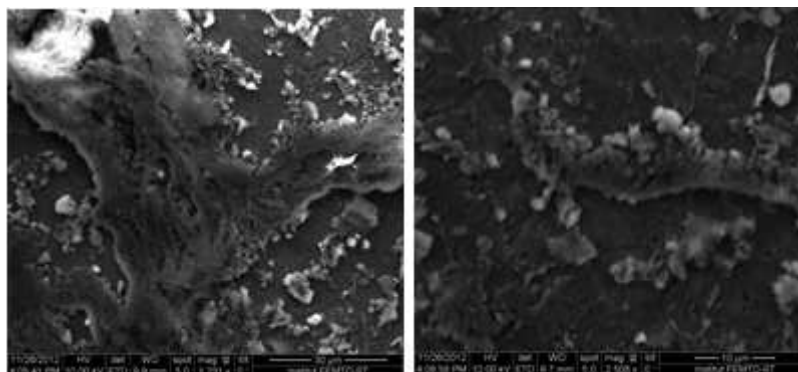


Figure 117 : Images MEB de la synthèse obtenue avec ajout de l'initiateur de polymérisation après émulsification et en ajustant le pH à 2,5 puis à 8,5.

- Ajout de l'initiateur dans le n-octadécane avant émulsification et ajustement du pH à 2,5 puis à 8,5.

Le troisième protocole consiste à ajouter l'initiateur dans le n-octadécane. Il devrait se retrouver dans les gouttelettes d'huile lors de la formation de l'émulsion et ainsi favoriser la polymérisation à l'interface huile/eau. Les images MEB (Figure 118) ne montrent pas l'apparition de capsules individuelles mais la formation d'un amas de particules.

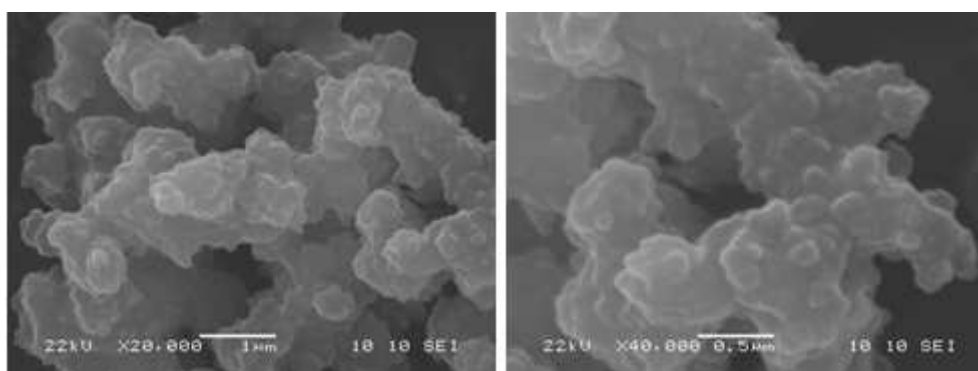


Figure 118 : Images MEB de la synthèse obtenue avec l'initiateur dans le n-octadécane.

L'ajout d'un initiateur de polymérisation n'a pas amélioré l'obtention des capsules pour les synthèses réalisées à 35°C avec une vitesse d'émulsification à 2000 rpm suivant les trois protocoles testés : ordre d'ajout de l'initiateur et changement de pH (pH acide ou pH acide puis basique).

III.2.4. Effet de l'ordre d'introduction du TEOS et modification du pH

- Ajout du TEOS après émulsification et ajustement du pH à 2,5

Dans les synthèses précédentes le TEOS était préalablement hydrolysé avant d'être ajouté dans l'émulsion. Dans cette synthèse, l'hydrolyse du TEOS va se dérouler dans l'émulsion. Les groupements silanols vont se former et devraient favoriser la création de liaisons hydrogène avec les parties hydrophiles PEO du copolymère à la surface des gouttelettes du n-octadécane. Mais l'observation MEB montre que les capsules sphériques et individuelles ne sont pas formées (Figure 119).

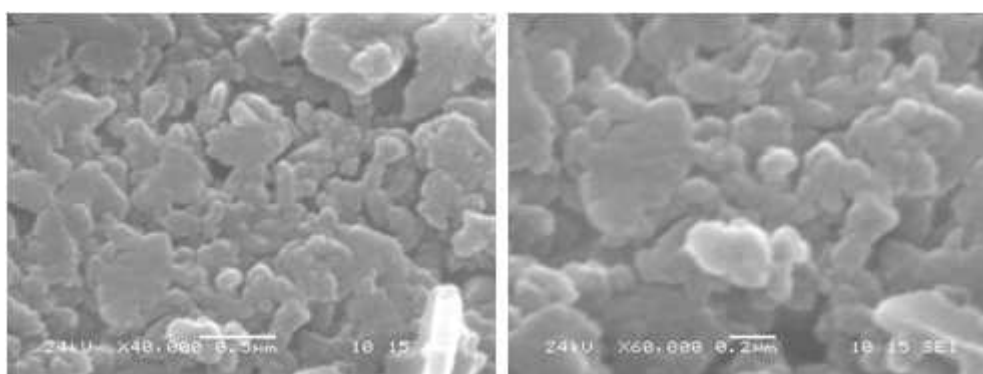


Figure 119 : Images MEB obtenues en hydrolysant le TEOS dans l'émulsion.

- Mélange du TEOS avec le n-octadécane avant émulsification et ajustement du pH à 2,5 puis 8,5

Dans une deuxième publication, les mêmes auteurs ont introduit le TEOS dans le n-octadécane. En ajustant le milieu de synthèse à pH 2,5, l'hydrolyse du TEOS devrait être favorisée. Puis en augmentant le pH du milieu à 8,5, la condensation va être accélérée et ainsi favoriser la formation des ponts siloxanes. Cette synthèse a permis d'obtenir quelques capsules sphériques dont certaines sont éclatées comme le montre la Figure 120.

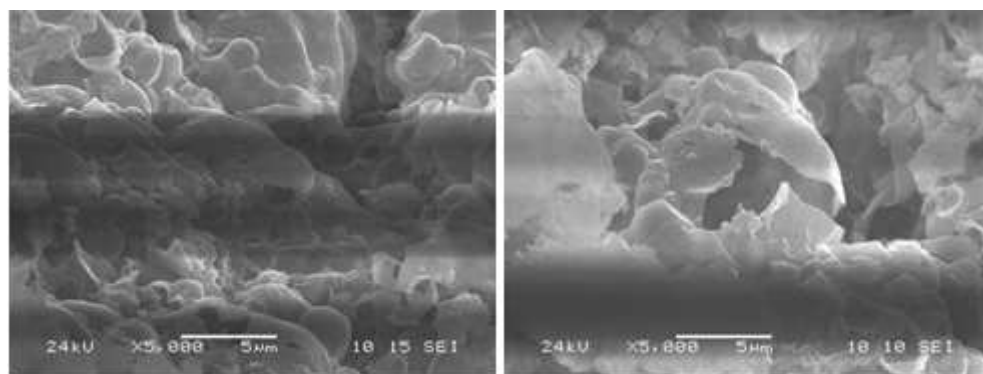


Figure 120 : Images MEB de la synthèse obtenue en ajoutant le TEOS dans le n-octadécane.

III.2.5. Conclusion

Le protocole de synthèse décrit dans les travaux de Zhang et al. a permis d'obtenir quelques capsules éclatées avec une émulsification à 2000 rpm. Afin de réduire la taille et d'améliorer la polymérisation interfaciale autour des gouttelettes de n-octadécane, différents paramètres ont été modifiés : la vitesse d'émulsification, la température de synthèse, l'ordre d'ajout d'un initiateur de polymérisation et du TEOS. Ces différents paramètres n'ont pas amélioré la formation de capsules individuelles. Nous avons alors décidé d'utiliser une deuxième voie de synthèse.

III.3. Voie 2 : Synthèse avec la partie inférieure de l'émulsion

Lors de l'étude de la stabilité des émulsions, nous avons remarqué que l'émulsion préparée à 2000 rpm se séparait en deux phases. La phase inférieure opalescente contenant des gouttelettes de petites tailles, la synthèse des capsules a été également effectuée en prélevant cette phase inférieure. L'émulsion initialement préparée à 35°C est laissée en repos pendant 2h. Puis 100 g de la partie inférieure est prélevée et le TEOS hydrolysé est ajouté après ajustement du pH du milieu à 2,5, l'ensemble est ensuite laissé en agitation pendant 24h à 35°C.

III.3.1. Caractérisation des particules

- Observation par microscopie optique

Au bout de 24h d'agitation, la solution a d'abord été observée par microscopie optique et les images obtenues montrent que des objets sphériques de taille micrométrique ont été formés.

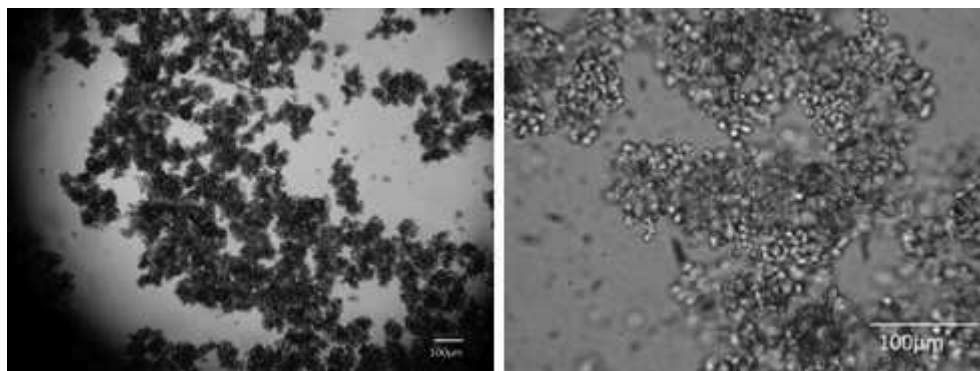


Figure 121 : Images obtenues par microscopie optique des particules obtenues par synthèse à 35°C avec une vitesse d'émulsification de 2000 rpm.

- Observation au MEB

Les particules ont ensuite été séchées pour être observées au MEB afin de confirmer les résultats obtenus par microscopie optique. Les premières images ont été effectuées avec un MEB à effet de champs (Figure 122). Nous distinguons clairement que les particules formées sont de formes sphériques. Cet échantillon a également été observé par le MEB traditionnel (Figure 123). Les particules sont sphériques et polydisperses. Leur taille est de l'ordre de 5 μm . La Figure 123 montre que la coque de la capsule a été arrachée laissant apparaître des cavités à l'intérieur des capsules.

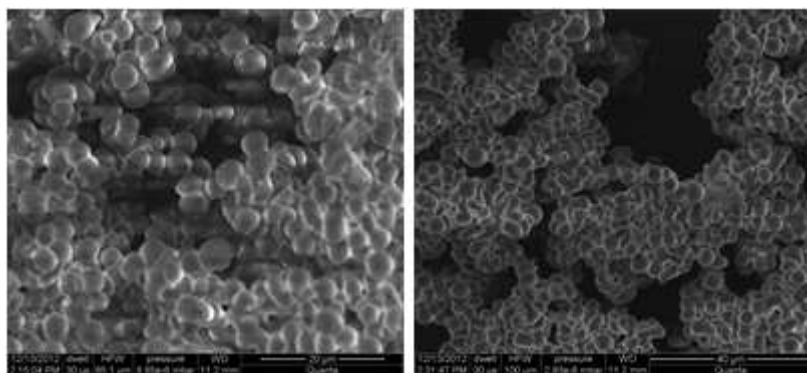


Figure 122 : Images MEB à effet de champs de capsules obtenues avec émulsification à 2000 rpm à 35°C.

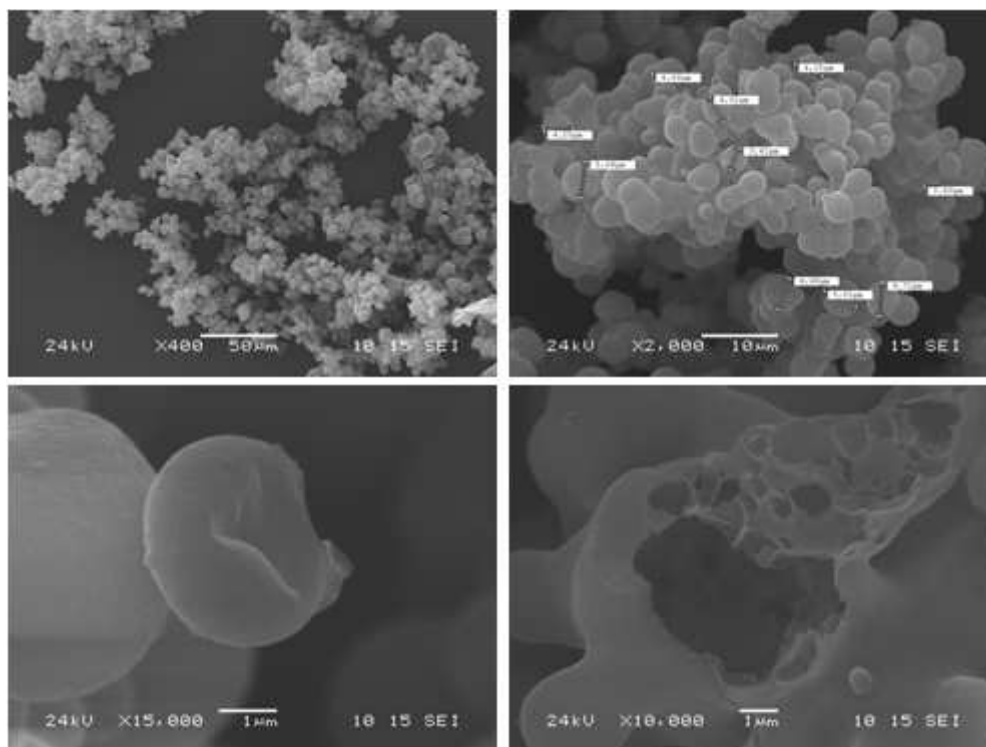


Figure 123 : Images MEB des capsules obtenues avec une émulsification à 2000 rpm à 35°C.

- Analyse par FTIR

Le FTIR a permis d'obtenir le spectre infrarouge des capsules permettant d'analyser les fonctions chimiques présentes dans l'échantillon (Figure 124).

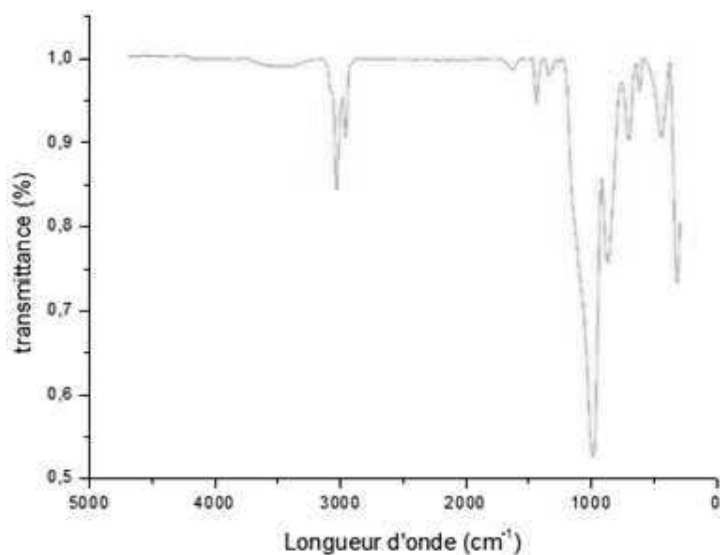


Figure 124 : Spectre infrarouge des capsules.

Le spectre infrarouge des capsules fait apparaître les bandes caractéristiques de la silice dont par exemple celle de SiO stretching (1080 cm^{-1}) avec une forte intensité et celle du SiO rocking (450 cm^{-1}). D'autres bandes sont également présentes dont celles de CHx stretching ($2950\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$) et de CHx déformation ($1500\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$). Ces résultats montrent que l'échantillon est composé de silice et de corps organique qui pourrait être le n-octadécane dont le spectre infrarouge est représenté sur la Figure 125. En effet, les bandes de CHx stretching se situant autour de 3000 cm^{-1} apparaissent avec une très forte intensité.

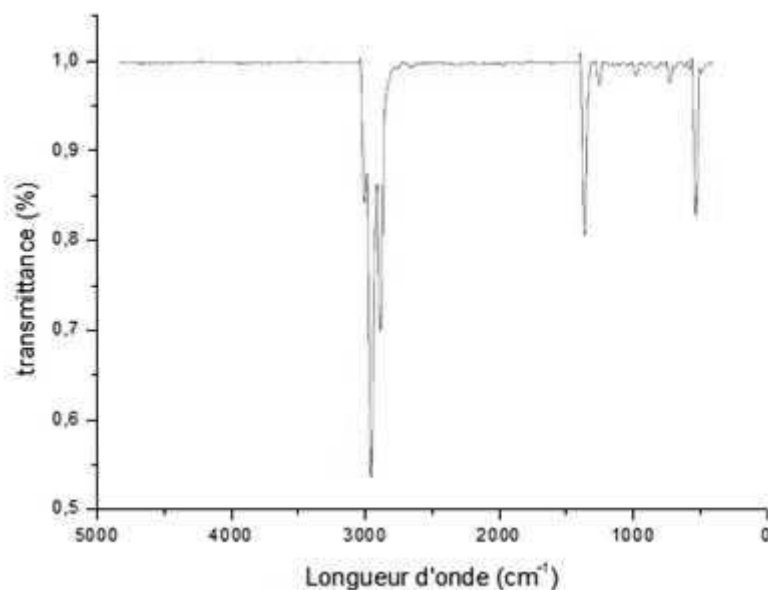


Figure 125 : Spectre infrarouge du n-octadécane.

- Analyse par DSC

Les capsules et le n-octadécane ont ensuite été analysés par DSC. Deux cycles identiques de montée et descente en température ont été appliquées. Le cycle commence à 0°C ensuite une montée en température s'effectue à 2°C/min jusqu'à 35°C puis une descente jusqu'à 0°C avant d'entamer le deuxième cycle. Nous obtenons ainsi les courbes représentées sur la Figure 126 (n-octadécane) et la Figure 127 (capsules). Les deux figures présentent des changements de phase à la même température qui se trouvent aux alentours de 28°C. Cette température correspond à la température de fusion du n-octadécane, qui semble être encapsulé. En calculant l'aire sous la courbe des pics, il est alors possible de calculer le taux de n-octadécane encapsulé.

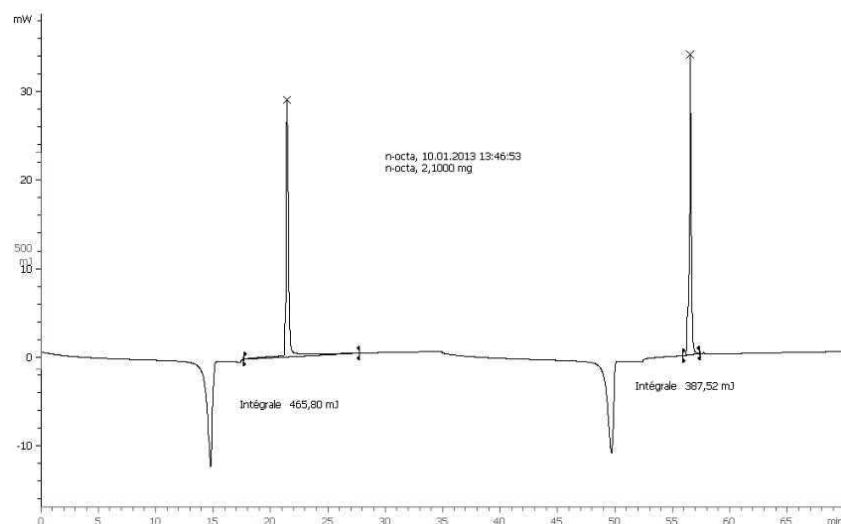


Figure 126 : Courbe DSC du n-octadécane.

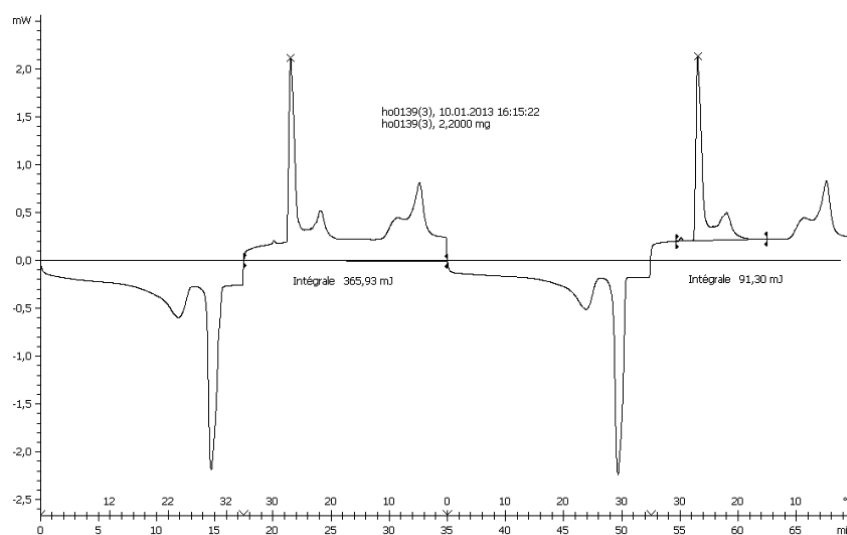


Figure 127 : Courbe DSC des capsules.

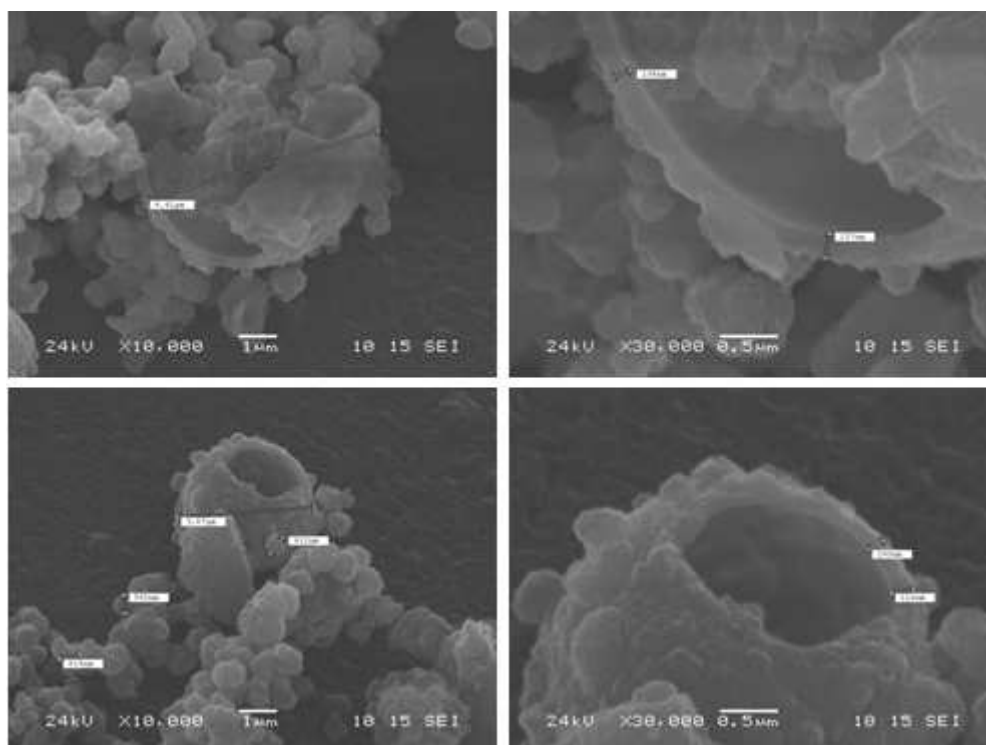
En utilisant le même procédé de calcul que pour le PAO, et en appliquant les équations IV.1 et IV.2, nous trouvons un taux de n-octadécane d'environ 23%. L'utilisation de la partie inférieure de l'émulsion préparée à 2000 rpm semble montrer que la polymérisation s'effectue plus facilement formant ainsi des capsules. La partie supérieure de l'émulsion, après crémage, contient du n-octadécane en excès. L'utilisation de 30 g de n-octadécane dans la préparation de l'émulsion est donc trop importante. Afin d'ajuster au mieux la masse de n-octadécane pour avoir une émulsion stable, un extrait sec a été réalisé sur 100 g prélevé dans la partie inférieure de l'émulsion. Après évaporation de l'eau, nous avons

récupéré une masse d'environ 1,7 g. Donc pour un volume de 300 mL d'eau Milli-Q, il fallait utiliser environ 5 g de n-octadécane. Afin de limiter la consommation de n-octadécane dont l'excès se trouve dans la phase supérieure, nous avons alors réalisé d'autres synthèses en utilisant 5 g de n-octadécane au lieu de 30 g initialement prévu et nous avons étudié l'effet de la vitesse d'émulsification, de la température, de l'ajout d'un initiateur de polymérisation, de la concentration en TEOS et du temps d'hydrolyse ainsi que de la nature du tensioactif afin d'améliorer si possible la morphologie et le taux de n-octadécane encapsulé.

III.3.2. Effet de la vitesse

- A 2000 rpm à 35°C

La synthèse a été effectuée selon le même protocole que précédemment mais en diminuant la quantité de n-octadécane. Les images obtenues au MEB (Figure 128) montrent clairement la présence de capsules polydisperses variant de 3 à 15 μm (capsules mesurées). De plus, certaines sont éclatées permettant ainsi de déterminer l'épaisseur de la coquille qui varie de 200 nm pour les petites capsules jusqu'à 800 nm pour les plus grosses.



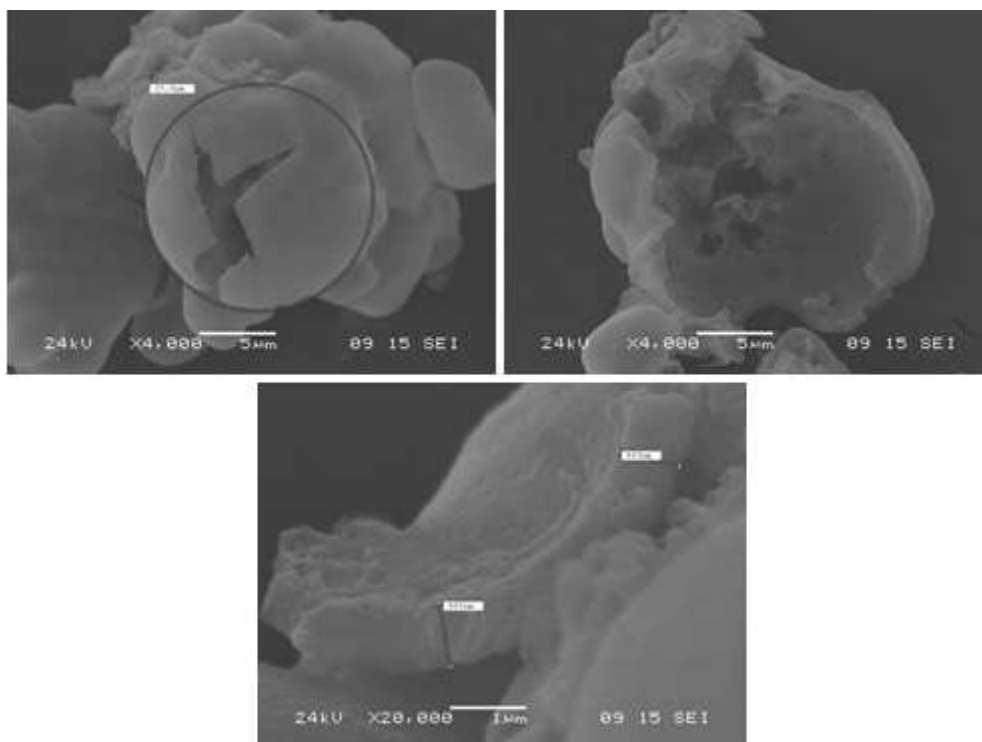


Figure 128 : Images MEB de la synthèse avec 10g de TEOS.

Ces capsules ont été ensuite analysées par DSC (Figure 129) en appliquant le protocole suivant : une montée en température de 0°C à 80°C puis une descente de 80°C à 0°C à une vitesse de 2°C/min. Il n'est pas nécessaire d'effectuer 2 cycles de montée et descente en température car les pics obtenus sont les mêmes dans les deux cas.

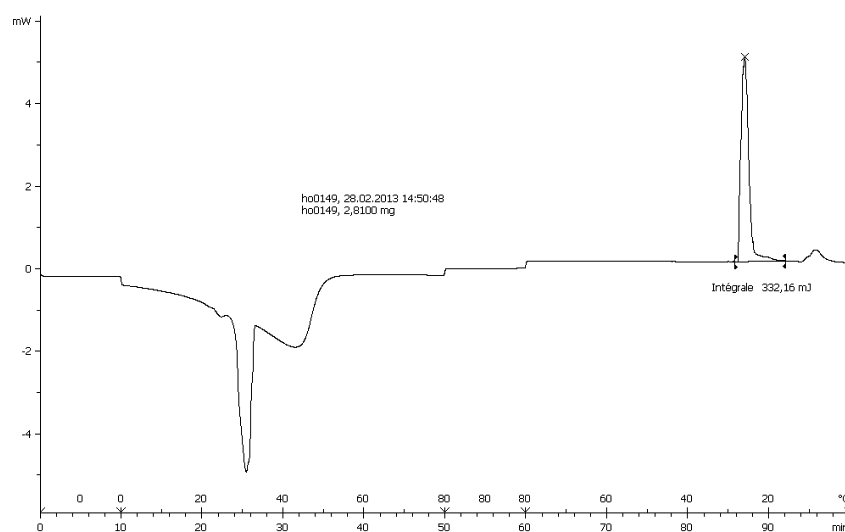


Figure 129 : Courbe DSC des capsules obtenues avec 10g de TEOS.

En comparant les aires sous les pics de la courbe de la Figure 129 avec celles du n-octadécane (Figure 126), nous trouvons après calcul que le taux de n-octadécane encapsulé est environ de 49 %.

La synthèse avec émulsification à 2000 rpm a donc permis d'obtenir des capsules de taille comprises entre 3 et 15 μm avec un taux maximal de n-octadécane de 49 %. Afin de réduire la taille des capsules et si possible d'augmenter le taux de n-octadécane, nous avons réalisé les synthèses avec une vitesse d'émulsification de 11000 rpm.

- A 11000 rpm à 35°C

La synthèse à 35°C donne la formation de capsules de taille moyenne avoisinant 3 μm dont certaines sont éclatées (Figure 130).

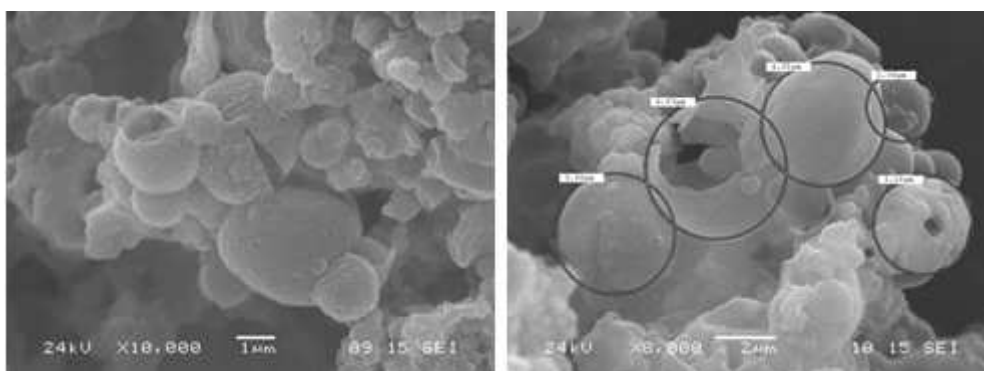


Figure 130 : Images MEB des capsules obtenues après synthèse à 35°C avec une vitesse d'émulsification à 11000 rpm.

Le n-octadécane pur (Figure 131) et cet échantillon (Figure 132) ont ensuite été analysés par DSC afin de confirmer la présence du n-octadécane et de calculer le taux d'encapsulation.

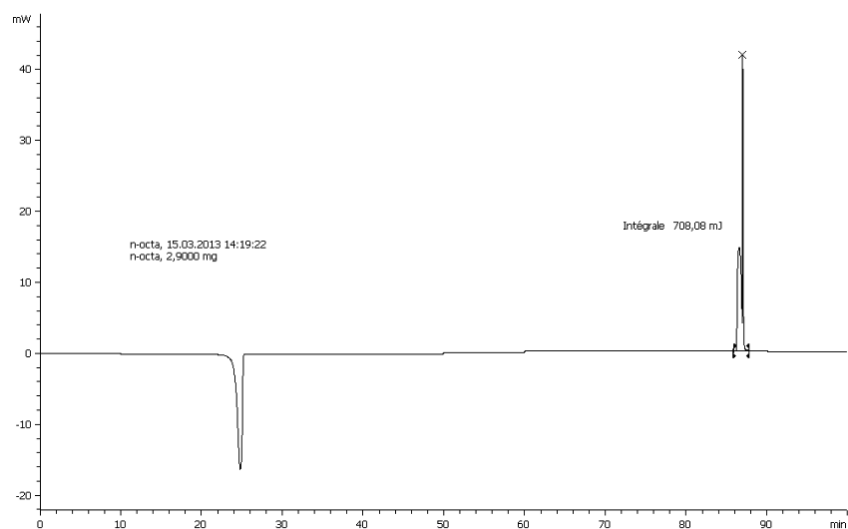


Figure 131 : Courbe DSC du n-octadécane.

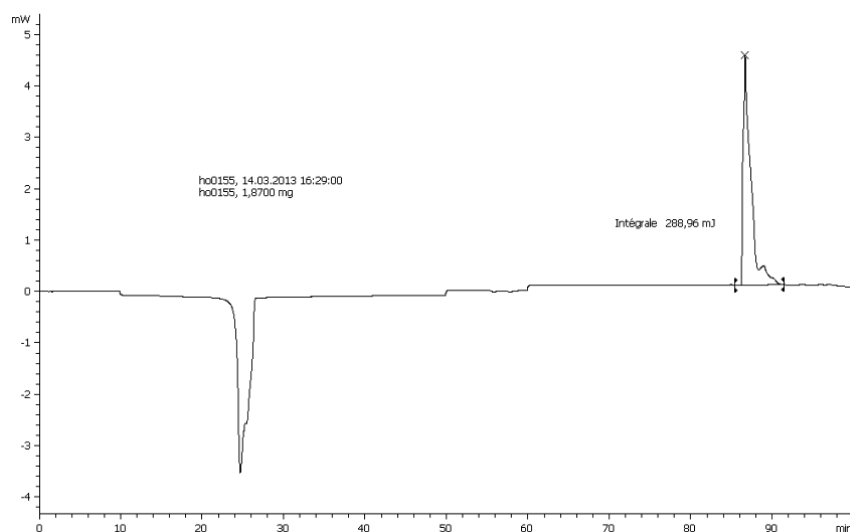


Figure 132 : Courbe DSC des capsules.

Le taux de n-octadécane, après calcul, est de l'ordre de 68 %. La synthèse avec une émulsification à 11000 rpm a permis non seulement de réduire la taille des capsules mais aussi d'améliorer nettement le taux de n-octadécane encapsulé.

III.3.3. Effet de la température : synthèse à température ambiante

- A 2000 rpm

L'émulsion initialement préparée à 35°C est laissée en repos pendant 2h. Puis 100 g de la partie inférieure est prélevée, le pH est ajusté à 2,5 et 10 g de TEOS hydrolysé (conservation du rapport $m_{\text{TEOS}}/m_{\text{émulsion}} = 0,1$) est ensuite ajouté et laissé en agitation pendant 24h. La synthèse a d'abord été effectuée à température ambiante, les gouttelettes de n-

octadécane étant sous forme solide. Les particules obtenues ont été observées au MEB (Figure 133) après lavages et séchage. Aucune capsule individuelle ne semble être synthétisée, des cavités se sont formées. Les résultats sont analogues à ceux obtenus lors de la synthèse réalisée immédiatement après émulsification.

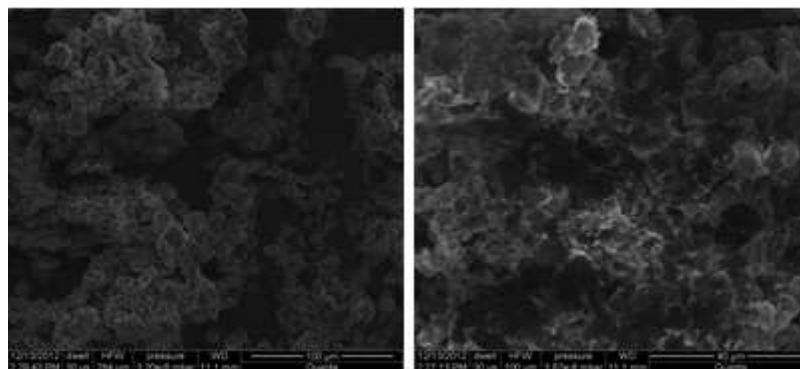


Figure 133 : Images MEB de la synthèse obtenue avec une émulsification à 2000 rpm à température ambiante.

- A 11000 rpm

Avant d'effectuer la synthèse des capsules, l'émulsion en utilisant 0,5 g de Pluronic 123, de 300 mL d'eau Milli-Q et 5 g de n-octadécane a été agitée à 11000 rpm avec l'Ultra Turrax, puis une analyse de taille des gouttelettes a été réalisée. En moyenne, la taille des gouttelettes est de l'ordre de 2-3 µm. Comme dans le cas de l'émulsion à 2000 rpm, nous avons d'abord effectué une synthèse à température ambiante puis à 35°C.

A température ambiante, des capsules sphériques de l'ordre de 5 µm ont été obtenues. Ces capsules sont creuses avec des porosités en surface (Figure 134).

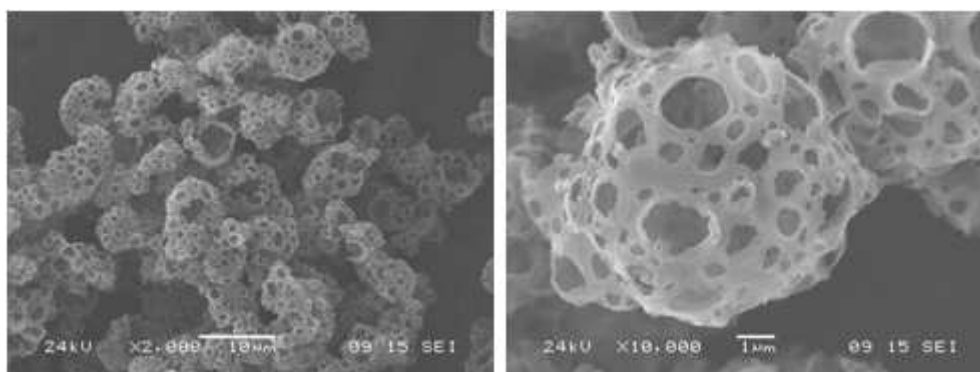


Figure 134 : Images MEB des capsules obtenues avec une émulsification à 11000 rpm à température ambiante.

III.3.4. Effet de l'ajout d'un initiateur de polymérisation

Un taux d'encapsulation du n-octadécane de 68 % avait été obtenu en effectuant la synthèse avec une émulsification à 11000 rpm. Nous avons alors essayé d'améliorer cette synthèse en ajoutant un initiateur de polymérisation dans le n-octadécane.

Le protocole initial est modifié en ajoutant 1 g de n-octadécyltriéthoxysilane dans 5 g de n-octadécane avant la formation d'émulsion. L'ajout de l'initiateur ne semble pas améliorer la formation des capsules. Toutefois, sur les images MEB (Figure 135), nous arrivons à distinguer quelques capsules et des agglomérats formés à partir de particules de taille micrométrique.

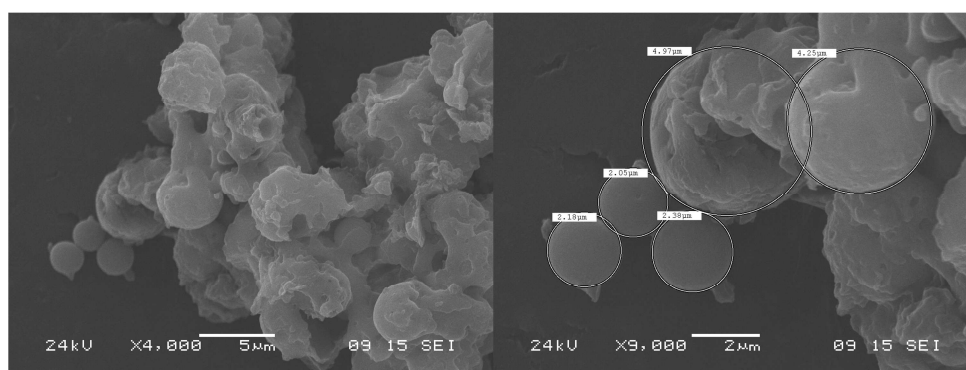


Figure 135 : Images MEB de la synthèse obtenue par ajout d'initiateur dans le n-octadécane.

III.3.5. Effet de la concentration en TEOS et du temps d'hydrolyse

- 0,1 % en masse de TEOS

Nous avons effectué les synthèses en utilisant 10 g de TEOS et avons remarqué que quelques capsules étaient bien formées (Figure 130). Nous arrivions également à distinguer l'épaisseur de la coque. Seulement ces capsules n'étaient pas individuelles et étaient entourées d'amas de silice faisant penser à un gel de silice dû probablement à un excès de TEOS. Nous avons donc effectué une autre synthèse en utilisant une concentration de TEOS dix fois moins importante. Aucune capsule ne semble être formée, même si un zoom au MEB laisse apparaître une ou deux particules sphériques de taille submicrométrique. (Figure 136)

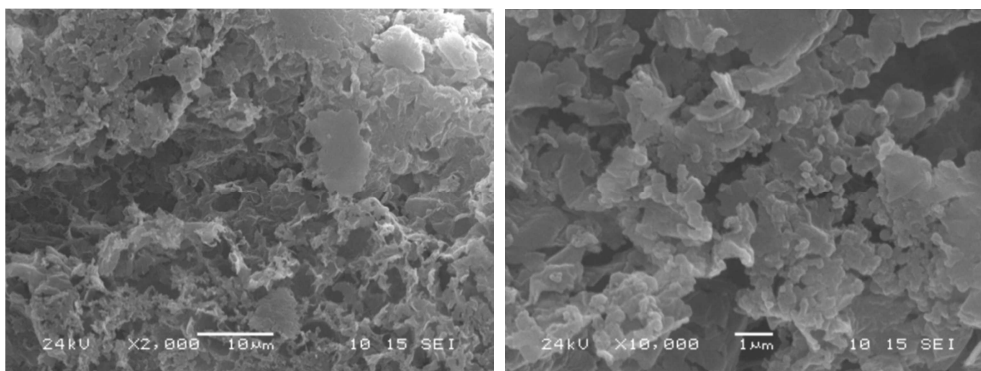


Figure 136 : Images MEB de la synthèse avec 1g de TEOS.

- 0,5% en masse TEOS

Puis nous avons utilisé une concentration intermédiaire en TEOS. Avec une concentration deux fois moins importante que la concentration initiale, des formes sphériques, probablement des capsules, accolées les unes aux autres apparaissent (Figure 137 a) ainsi que la formation des cavités sphériques (Figure 137 b).

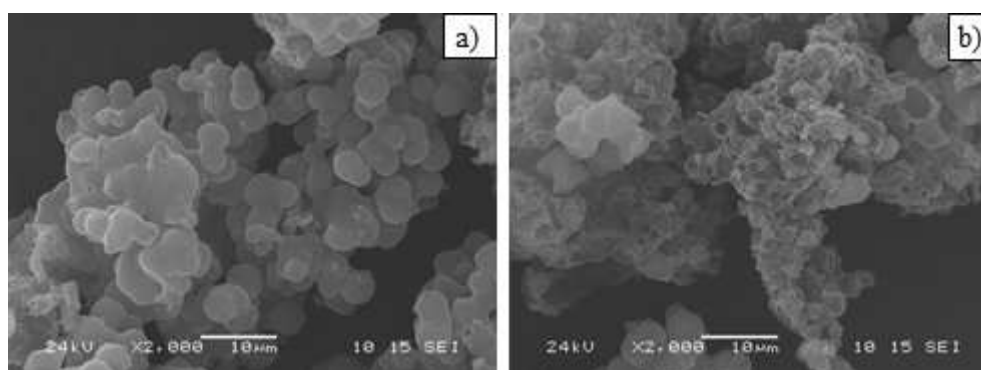


Figure 137 : Images MEB de la synthèse avec 5g de TEOS.

Une analyse en DSC est alors effectuée sur ces capsules. Nous avons effectué un seul cycle comprenant une montée en température de 0°C à 80°C et une descente de 80°C à 0°C avec 2°C/min. Nous avons obtenu la courbe de la Figure 139, laissant apparaître le pic de changement de phase du n-octadécane en comparaison avec les courbes du n-octadécane (Figure 138).

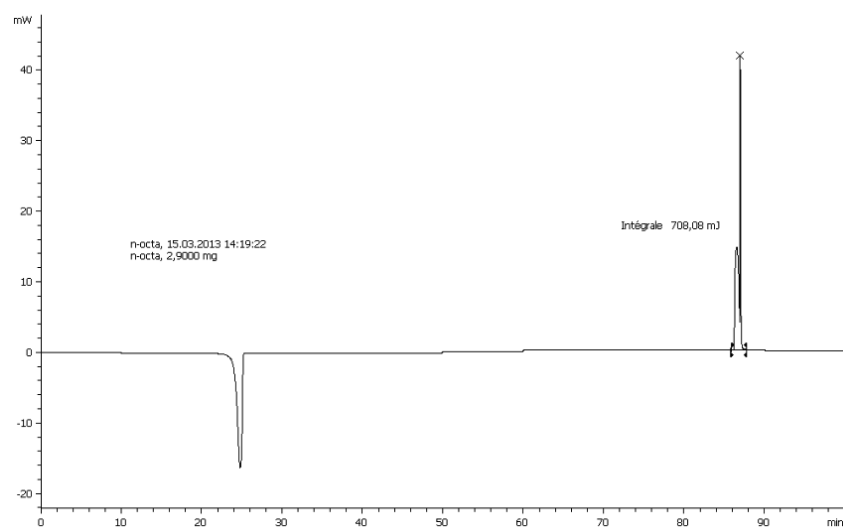


Figure 138 : Courbes DSC du n-octadécane.

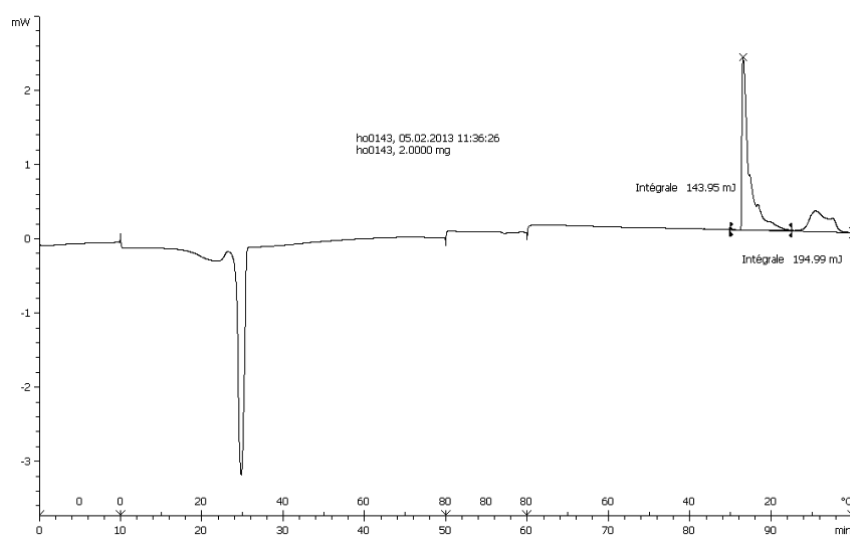


Figure 139 : Courbe DSC des capsules obtenues avec 0,5% en masse de TEOS.

En utilisant l'aire calculée sous le pic, un taux de n-octadécane d'environ 30 % a été trouvé. D'après ces résultats, il semble que la formation des capsules apparaît en utilisant 0,5 % en masse en TEOS par rapport à la masse totale de solution. Avec 1 % en masse de TEOS, des capsules éclatées apparaissent et l'épaisseur de la coque peut être identifiée.

III.3.6. Effet de la nature du tensioactif

Le copolymère Pluronic 123 a été utilisé pour former les gouttelettes de n-octadécane dans l'émulsion n-octadécane/eau. Pour étudier l'effet du tensioactif, nous avons

choisi le tensioactif non-ionique, le Tween 80, dont les propriétés ont été citées antérieurement. Le Pluronic 123 a un HLB = 8 et le Tween 80 a un HLB d'environ 15 et pourrait améliorer la formation des capsules (l'émulsion huile/eau est obtenue avec des valeurs de HLB supérieures à 8). La synthèse a été effectuée avec une émulsification à 11000 rpm. En changeant la nature du tensioactif, la formation de capsules ne semble pas être améliorée (Figure 140). Nous arrivons à distinguer des agrégats formés à partir de formes pseudo-sphériques.

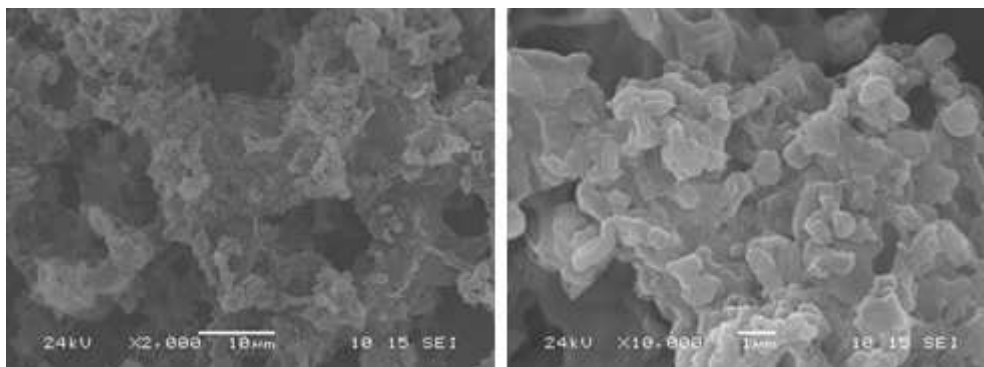


Figure 140 : Images MEB de la synthèse obtenue en utilisant le Tween 80 comme tensioactif.

III.3.7. Synthèse à 24000 rpm à 35°C

Comme la taille des capsules est dépendante de la taille des gouttelettes de n-octadécane, et afin de réduire davantage la taille des capsules, nous avons décidé de faire une synthèse avec la plus haute vitesse d'émulsification, c'est-à-dire 24000 rpm, vitesse maximale de l'Ultra Turrax. L'objectif est de définir la limite minimale de taille de gouttelettes susceptible d'être atteinte et par conséquent la limite minimale de taille de capsules que l'on peut obtenir par cette voie de synthèse.

Après émulsification à 24000 rpm à 35°C pendant trois minutes, la taille des gouttelettes mesurée par diffusion de lumière (mastersizer, Malvern) est de l'ordre de 400 nm. Les particules obtenues ont ensuite été observées au MEB (Figure 141). Des petites capsules polydisperses de taille maximale de 1 µm semblent se regrouper pour former de grosses entités.

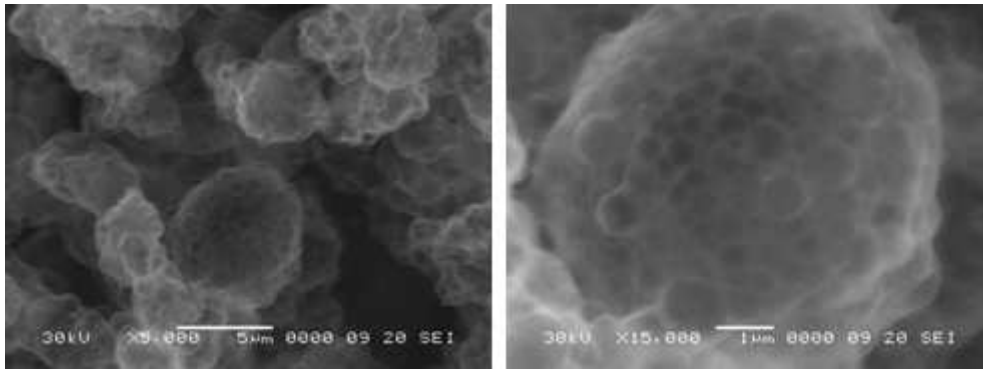


Figure 141 : Images MEB de la synthèse obtenue avec une émulsification à 24000 rpm à 35°C.

Cet échantillon a ensuite été analysé par DSC (Figure 142).

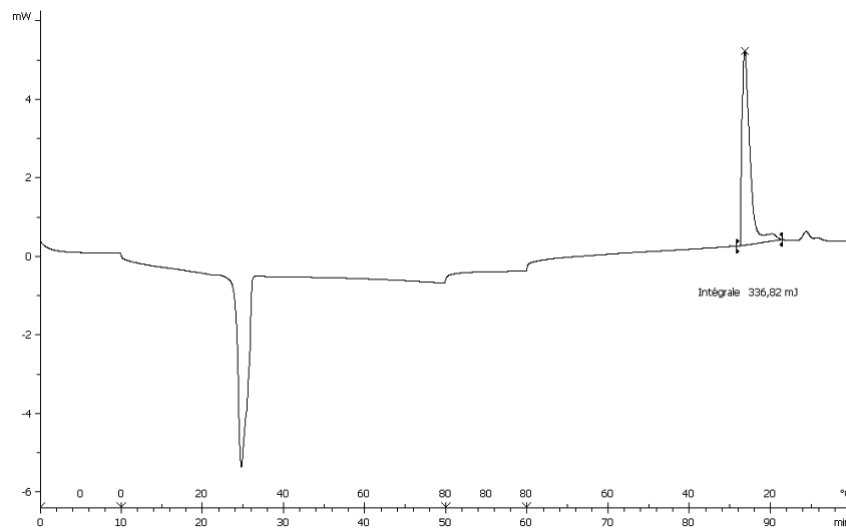


Figure 142 : Courbe DSC de la synthèse avec émulsification à 24000 rpm.

En comparant les aires sous les pics avec celles du n-octadécane et après calcul, un taux de n-octadécane d'environ 54 % a été obtenu.

IV. Incorporation dans un bain de passivation et tests de coefficient de frottement

Parmi les différentes synthèses réalisées, seule celle effectuée avec une émulsification à 11000 rpm à 35°C a donné des capsules sphériques avec un taux de n-octadécane d'environ 68 %. Ces capsules, de taille moyenne environ de trois micromètres ont ensuite été incorporées dans un bain de passivation pour être codéposées sur des vis zinguées afin de vérifier les propriétés de lubrification apportées par les capsules. Afin de vérifier la répartition spatiale de capsules, le dépôt a été également effectué sur des plaques zinguées et

observé au MEB. Pour cela, différentes plaques ont été préparées avec le bain de passivation seul et avec le bain de passivation contenant les capsules. La surface des plaques après traitement de passivation (sans particules) est visible sur la Figure 143.

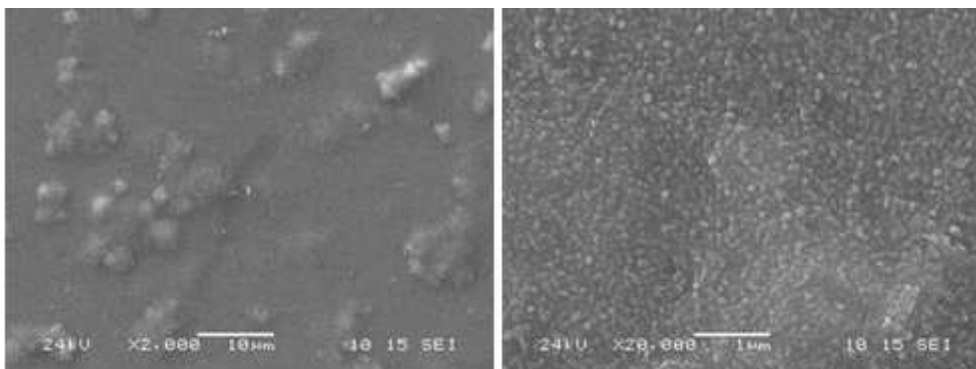


Figure 143 : Images MEB de la surface des plaques zinguées après traitement avec le bain de passivation.

La Figure 144 montre la surface de la plaque zinguée après le traitement avec le bain de passivation contenant les capsules micrométriques obtenues avec émulsification à 11000 rpm à 35°C. La surface de la plaque est granuleuse et les grains ne sont pas uniformément répartis et forment des amas à différents endroits de la surface.

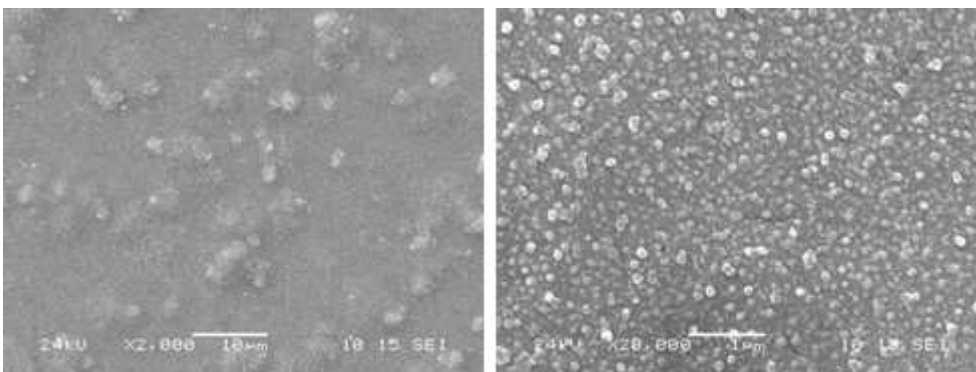


Figure 144 : Images MEB de la surface des plaques zinguées après traitement avec le bain de passivation contenant des capsules de taille moyenne 3 µm.

Les capsules de taille environ 3 µm semblent ne pas être codéposées sur la surface. En effet, les images MEB de la Figure 143 (sans les capsules) et de la Figure 144 (avec capsules) sont similaires.

Des tests de coefficient de frottement ont été effectués sur les vis et les résultats sont représentés sur la Figure 145.

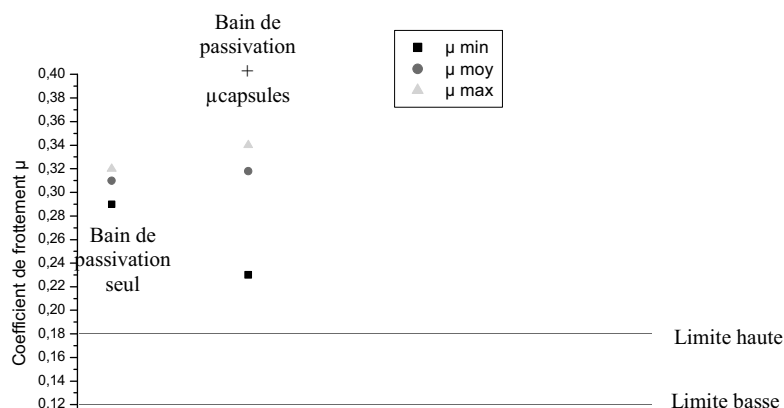


Figure 145 : Résultats des coefficients de frottements réalisés sur des vis après traitement avec le bain de passivation seul et le bain de passivation contenant des capsules.

Les coefficients de frottements avec le bain de passivation seul et avec le bain de passivation contenant les capsules ne sont pas dans les limites autorisées par l'industrie automobile. Ce résultat est en accord avec les images MEB réalisées sur les plaques zinguées après le traitement de passivation. En effet, les capsules n'étant pas déposées sur les plaques, probablement du fait de leur taille trop importante, elles ne le sont pas probablement sur les vis zinguées, ce qui expliquerait que les coefficients de frottement ne sont pas améliorés.

V. Conclusion

Deux voies de synthèse ont été utilisées pour l'encapsulation du n-octadécane et différents paramètres ont été modifiés afin de réduire la taille des capsules et améliorer la morphologie et le taux d'encapsulation du n-octadécane. La première voie reprend le même protocole de synthèse décrit dans les travaux de Zhang et *al.* [145], et a permis d'obtenir quelques capsules sphériques éclatées avec une émulsification réalisée à une vitesse de 2000 rpm. En modifiant les paramètres de synthèse (vitesse d'émulsification, température de synthèse, ordre d'ajout d'un initiateur de polymérisation et du TEOS...) la formation des capsules n'a pas pu être améliorée. Dans la voie 2, l'émulsion utilisée pour la synthèse est la partie inférieure de l'émulsion préparée selon le protocole de Zhang et *al.* puis laissée en repos pendant 2h. Cette voie a permis d'obtenir des capsules bien formées aussi bien avec une émulsification à 2000 (de 3 à 15 μ m) qu'à 11000 rpm (2 à 4 μ m). Certaines sont éclatées et

laissent apparaître l'épaisseur de la coque. Le taux d'encapsulation des capsules obtenues avec une émulsification à 11000 rpm, est de 68%. Il est supérieur à celui obtenu avec une émulsification à 2000 rpm (49 %). En modifiant les paramètres tels que la température de synthèse, l'ajout d'initiateur, l'ordre d'ajout du TEOS et la nature du tensioactif, la formation des capsules n'a pas été améliorée.

Afin de réduire davantage la taille des gouttelettes et de déterminer leur taille minimale, par conséquent la taille minimale des capsules, une synthèse a pu être réalisée en émulsionnant à 24000 rpm, vitesse maximale de l'Ultra Turrax. La taille des gouttelettes est de l'ordre de 400 nm, ce qui montre que la taille des capsules susceptibles d'être obtenues sera supérieure à 400 nm. En effet cette synthèse a permis d'obtenir des entités de quelques micromètres formées de capsules sphériques regroupées entre elles. Le taux d'encapsulation obtenu est de l'ordre de 54 %.

Les capsules de taille moyenne de 3 μ m, obtenues avec une émulsification à 11000 rpm, ont ensuite été introduites dans deux bains de passivation puis codéposées sur des vis métalliques. Les tests de coefficients de frottement n'ont pas été améliorés. L'observation au MEB a montré qu'aucune capsule n'a été déposée sur des plaques zinguées, probablement du fait de leur taille.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Conclusion générale et perspectives

Pour lutter contre la corrosion et acquérir d'autres propriétés (décoratives, lubrifiantes...), les petites pièces mécaniques utilisées dans l'industrie automobile subissent, dans l'ordre, des traitements électrolytiques, de conversion (passivation) et de finition. La dernière étape, dont la fonction principale est la lubrification, étant très coûteuse, une économie considérable sera faite en apportant à la couche de conversion les propriétés de la couche de finition. Les objectifs principaux de la thèse étaient donc d'incorporer un lubrifiant dans une couche de conversion (bain acide) et de les codéposer sur des vis zinguées en quantité suffisante afin de garantir le caractère lubrifiant de cette couche. La fonctionnalisation de particules solides par une molécule à caractère lubrifiante et l'encapsulation d'un lubrifiant ont été les deux stratégies proposées pour atteindre ces objectifs.

La première stratégie a été de synthétiser des particules de silice de taille contrôlée, de les fonctionnaliser par des molécules ayant des propriétés lubrifiantes, de les incorporer dans une couche de conversion, de les codéposer sur des vis zinguées et de contrôler la lubrification en effectuant des tests tribologiques.

La microémulsion couplée au procédé sol-gel a permis de synthétiser des nanoparticules de silice sphériques et monodisperses de taille moyenne d'une centaine de nanomètre ayant un point de charge nulle se trouvant aux alentours de $\text{pH} = 2,8$ et possédant un potentiel zêta négatif pour $3 < \text{pH} < 12$, en accord avec la littérature. L'étude de stabilité des suspensions a montré que les particules ont tendance à s'agréger à pH acide et présentent une bonne dispersion à partir de $\text{pH} = 9,5$ (stable plusieurs jours après sonification). En modifiant les paramètres de synthèse, il a été alors possible de modifier la taille des particules (diminution de la taille jusqu'à 40 nm en diminuant la concentration en co-tensioactif).

Ces particules ont été ensuite fonctionnalisées par un organosilane, le 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyltriéthoxysilane (PFTS). Cette fonctionnalisation a la particularité d'être réalisée en une seule étape de synthèse dans la microémulsion. Le greffage de l'organosilane a été effectif avec un taux de greffage d'environ 0,5 molécules de silane/nm².

Afin d'incorporer les particules fonctionnalisées dans un revêtement, il a été nécessaire d'augmenter la quantité de particules formées au cours d'une synthèse. Pour cela toutes les quantités de réactifs ont été augmentées dans la même proportion (x10 et x20).

Dans les deux cas, cette augmentation a permis d'obtenir une concentration suffisante de particules fonctionnalisées à incorporer tout en conservant leur morphologie et leur taille. Après incorporation dans un top-coat et dans deux bains de passivation (EXCBN et Lanthane 315), les particules ont été déposées sur des vis zinguées puis des tests de coefficient de frottements ont été réalisés. Ces particules améliorent le coefficient de frottement dans le cas du top-coat (codépôt de particules individuelles) mais n'ont aucun effet dans le cas des bains de passivation (surface trop rugueuse, particules agrégées codéposées à certains endroits).

La deuxième stratégie a été de synthétiser des capsules de silice de taille contrôlée contenant un lubrifiant, et de tester leur caractère lubrifiant en les incorporant dans une couche de conversion et en les codéposant sur des vis métalliques. Deux lubrifiants ont été choisis, le polyalphaoléphine (PAO) très utilisé dans l'industrie automobile et le n-octadécane, lubrifiant à changement de phase proche de la température ambiante ($\approx 28^\circ\text{C}$).

La synthèse des capsules a été effectuée en utilisant une double émulsion PAO/Eau/Cyclohexane, en milieu basique. Des capsules (ou des nanosphères) de taille comprise entre 100 et 200 nm ont été synthétisées mais avec un taux d'encapsulation très faible, de l'ordre de 10 %. Afin d'obtenir une gamme de taille de particules plus étendues (de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres au micromètre) et d'obtenir un taux d'encapsulation plus important, une autre voie de synthèse a été utilisée : la polymérisation interfaciale en milieu acide.

Malgré les différentes synthèses effectuées par modification des paramètres (vitesse d'émulsification, quantité du tensioactif, nature du tensioactif, température, concentration en TEOS...) une seule synthèse a permis d'obtenir des particules sphériques de taille supérieure au micromètre avec un taux de PAO encapsulé de 57 %. Cependant le MEB-FIB a montré que les quelques particules analysées sont pleines. Cette synthèse n'ayant malheureusement pas pu être reproductible après plusieurs essais et par modification de paramètres, le choix a alors été porté sur le n-octadécane.

Deux voies de synthèse ont été utilisées pour l'encapsulation du n-octadécane. La première voie reprend le même protocole de synthèse décrit dans les travaux de Zhang et *al.* [145], et a permis d'obtenir quelques capsules sphériques éclatées avec une émulsification réalisée à une vitesse de 2000 rpm, mais la formation de ces capsules n'a pas été améliorée par modification de différents paramètres (la vitesse d'émulsification, de la température de synthèse, de l'ordre d'ajout d'un initiateur de polymérisation et du TEOS...). Dans la deuxième voie, l'émulsion, préparée dans la première voie, est laissée en repos pendant 2h et la synthèse a été effectuée avec la partie inférieure de cette émulsion. Ainsi des capsules bien

formées aussi bien avec une émulsification à 2000 (de 3 à 15 μm) qu'à 11000 rpm (2 à 4 μm) ont pu être obtenues. Certaines sont éclatées et laissent apparaître l'épaisseur de la coque (\approx 200 nm pour les petites et \approx 800 nm pour les grosses). Le taux d'encapsulation des capsules obtenues avec une émulsification à 11000 rpm, de l'ordre de 68 %, est supérieur à celui obtenu avec une émulsification à 2000 rpm (49 %). En modifiant les paramètres tels que la température de synthèse, l'ajout d'initiateur, l'ordre de l'ajout du TEOS et la nature du tensioactif, la formation des capsules n'a pas été améliorée.

L'émulsification à 2000 et 11000 rpm a permis d'obtenir des capsules de taille micrométriques variant de 2 à 15 μm . Afin de réduire leur taille et de déterminer la limite minimale de la taille des gouttelettes, par conséquent la taille des capsules, une synthèse a été réalisée en émulsionnant à 24000 rpm, vitesse d'émulsification maximale de l'Ultra Turrax. La taille des gouttelettes dans l'émulsion est de l'ordre de 400 nm, ce qui montre que la taille des capsules susceptibles d'être obtenues est supérieure à 400 nm. En effet cette synthèse a permis d'obtenir des entités de quelques micromètres formées de capsules sphériques regroupées entre elles avec un taux d'encapsulation de l'ordre de 54 %.

Les capsules de taille moyenne de 3 μm , obtenues avec une émulsification à 11000 rpm et ayant un taux d'encapsulation de 68 % ont ensuite été introduites dans deux bains de passivation (EXCBN et Lanthane 315) puis codéposées sur des vis métalliques. Les tests de coefficients de frottement n'ont pas été améliorés. L'observation au MEB de plaques zinguées ayant subi un traitement identique à celui des vis a montré qu'aucune capsule n'a été déposée.

En perspective, la lubrification des vis zinguées par des particules de silice fonctionnalisées semble être une voie réalisable au niveau industriel. En effet la fonctionnalisation des particules de silice par un fluorosilane a permis d'obtenir une diminution du coefficient de frottement. De plus ces particules satisfont à deux autres critères demandés dans cette étude : à savoir moduler la taille des particules dans un domaine allant de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres tout en conservant une taille monodisperse. Afin d'approfondir ce travail, il serait nécessaire d'étudier la stabilité de ces particules dans les différents bains, de moduler le taux de greffage et également de vérifier que la propriété anticorrosion de la silice est conservée.

En ce qui concerne la synthèse de capsules avec une coque de silice, il apparaît difficile d'obtenir des capsules monodisperses de taille submicronique. Les synthèses n'étant pas toujours reproductibles à l'échelle du laboratoire, il semble difficile d'obtenir une reproductibilité au niveau industriel. Toutefois, il serait intéressant de poursuivre l'étude sur l'encapsulation du n-octadécane en utilisant une émulsification à 24000 rpm afin d'obtenir

des capsules individuelles de l'ordre de 400 nm. Cette diminution de taille pourrait favoriser la codéposition des capsules à la surface des vis et ainsi diminuer le coefficient de frottement. Si ce protocole permet l'obtention de capsules de taille submicronique avec un taux d'encapsulation satisfaisant, il pourrait être ensuite appliqué à l'encapsulation du PAO.

Une autre voie d'encapsulation de lubrifiant peut être envisagée en utilisant la synthèse à partir d'émulsions de Pickering. Les particules fonctionnalisées pourraient servir à encapsuler le lubrifiant.

BIBLIOGRAPHIE

Bibliographie

- [1] M. Gigandet et L. Thierry, «Traitements de conversion sans chrome hexavalent» *Techniques de l'ingénieur*, 2004. Réf. M1559.
- [2] E. Hückel, «Die Kataphorese der Kugel» *Physik. Zeitschrift*, vol. 25, pp. 204-210, 1924.
- [3] V. Smoluchowski, «Contribution à la théorie de l'endosmose électrique et de quelques phénomènes corrélatifs» *Bulletin internationale de l'Académie des sciences de Cracovie*, vol. 8, pp. 182-199, 1903.
- [4] J. Poré, Emulsions, microémulsions, émulsions multiples, Editions Techniques des Industriels des Corps Gras, 1992.
- [5] J. Berilliant, Phénomène d'interface Agent de surfaces Principes et modes d'actions, Paris: Technip, 1989.
- [6] G. Samdani et A. Shanley, «Surfactants: super molecules» *Chemical Engineering*, vol. 98 n°3, pp. 37-43, 1991.
- [7] P. Percec, Familles de tensioactifs. Les molécules de la beauté, de l'hygiène et de la protection, CNRS-Edition Nathan, 1990.
- [8] «Les tensio-actifs: Une pollution pire que les marées noires»: www.surfrider.eu/en/environnement/les-tensio-actifs.html.
- [9] M. Rosen, Surfactants and Interfacial Phenomenon, New York: Wiley-Interscience, 2004.
- [10] C. Larpent, «Tensioactifs» *Techniques de l'ingénieur*, 1995. Réf.K352.
- [11] A. Schwartz, J. Perry et J. Berch, Surface Active Agents, their chemistry and technology, vol. 2, Huntington, N.Y.: R.E.Krieger Pub.Co, 1977.
- [12] J.L. Salager, Surfactifs: types et usages, Cahier FIRP 300A, Venezuela: Laboratorio FIRP, 2002.
- [13] W. Linfield, Anionic Surfactants, New York: M.Dekker Eds, 1976.
- [14] E. Jungerman, Cationic Surfactants, New York: M.Dekker Eds, 1970.
- [15] C. Masselon, Thèse: Effets non locaux dans un écoulement microfluidique de micelles géantes, 2008.
- [16] M. Chappat, «Some applications of emulsions» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 91, pp. 57-77, 1994.
- [17] W. Bancroft, «Theory of emulsification» *Journal of Phys. Chem.*, vol. 17, p. 501, 1913.
- [18] W. Griffin, «Classification of Surface-Active Agents by HLB» *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, vol. 1, n°15, pp. 311-326, 1949.
- [19] P. Winsor, Solvent properties of amphiphilic compounds, London: Butterworths Scientific Publication, 1954.
- [20] J.L. Salager, J. Morga, R. Schechter, Wade W.H. et E. Vasquez, «Optimum formulation of surfactant/water/oil systems for minimum interfacial tension or phase behavior» *The Society of Petroleum Engineers*, vol. 19, pp. 107-115, 1979.
- [21] M. Bourrel et R. Schechter, Microemulsions and related systems, New York: M. Dekker Inc., 1988.
- [22] K. Shinoda et H. Arai, «The correlation between phase inversion temperature in emulsion and cloud point in solution of nonionic emulsifier» *Journal of Physical Chemistry*, vol. 68, pp. 3485-3490, 1964.
- [23] M. Bavière, «Les microémulsions» *Oil and Gas science and technology - Rev. IFP*, vol. 29, n°11, pp. 41-72, 1974.
- [24] I. Abarkan, T. Doussineau et D. Smaïhi, «Tailored macro/micro structural properties of colloidal silica nanoparticles via microemulsion preparation» *Polyhedron*, n°125, pp. 1763-1770, 2006.
- [25] C. Chang et H. Folger, «Controlled formation of silica particles from tetraethylorthosilicate in nonionic

- water-in-oil microemulsions» *Langmuir*, vol. 13 n°13, pp. 3295-3307, 1997.
- [26] J. Salager, I. Loaiza-Maldonado, M. Minana-Perez et F. Silva, «Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion -1. relationship between equilibrium phase behavior and emulsion type and stability» *Journal of Dispersion science and technology*, vol. 3, pp. 279-292, 1982.
 - [27] J. Salager, R. Anton, J. Andérez et J. Aubry, «Formulation des microémulsions par la méthode du HLD» *Techniques de l'ingénieur*, pp. 1-20, 2001. Réf.J2157.
 - [28] P. Brochette, «Emulsification - Elaboration et étude des émulsions» *Techniques de l'ingénieur*, pp. 1-18, 1999. Réf.J2150.
 - [29] B. Cabane et S. Henon, *Liquides : solutions, dispersions, émulsions, gels*, Paris: Belin, 2003.
 - [30] M. Paquot, *Nanostructures et fonctionnalités des tensioactifs naturels*, 2003.
 - [31] W. Griffin, «Calculation of HLB Values of Non-Ionic Surfactants» *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, vol. 5, n°14, pp. 249-256, 1954.
 - [32] J. Davies et E. Rideal, *Interfacial Phenomena*, New York: Academic press, 1961.
 - [33] P. Couvreur, M. Blanco-Prieto, F. Puisieux, B. Roques et E. Fattal, «Multiple emulsion technology for the design of microspheres containing peptides and oligopeptides» *Advanced Drug delivery Reviews*, vol. 28, n°11, pp. 85-96, 1997.
 - [34] M. Lee, S. Oh, S. Moon et S. Bae, «Preparation of silica particles encapsulating retinol using O/W/O multiple emulsions» *Journal of Colloid Interface Science*, vol. 240, n°11, pp. 83-89, 2001.
 - [35] K. Yoshida, T. Sekine, F. Matsuzaki, T. Yanaki et M. Yamaguchi, «Stability of vitamin A in oil-in-water-in-oil type multiple emulsions» *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 76, n°12, pp. 1-6, 1999.
 - [36] A. Shaviv, «Direct Monitoring of Soil and Water Nitrate by FTIR based FEWS or Membrane Systems» *Environmental Science and Technology*, vol. 37 n°12, pp. 2807-2812, 2003.
 - [37] T. Schmidts, D. Dobler, A.-C. Guldán, N. Paulus et F. Runkel, «Multiple W/O/W emulsions-Using the required HLB for emulsifier evaluation» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 372, n°11-3, pp. 48-54, 2010.
 - [38] Y. Hwang, C. Oh et S.-G. Oh, «Controlled release of retinol from silica particles prepared in O/W/O emulsion: The effects of surfactants and polymers» *Journal of Controlled Release*, vol. 106, n°13, pp. 339-349, 2005.
 - [39] J. Frelichowska, «Thèse: Emulsions stabilisées par des particules solides: étude physico-chimiques et évaluation pour l'application cutanée» Université Claude Bernard, Lyon, 2009.
 - [40] S. Fouilloux, «Thèse: Nanoparticules et microfluidique pour un système modèle d'émulsions de Pickering. Etude des mécanismes de stabilisation et de destabilisation» Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2001.
 - [41] W. Ramsden, «The separation of solid materials on the surface of solutions and suspensions. Observations concerning surface diaphragms, foam blisters, emulsions and mechanical coagulation» *Proc. Roy. Soc.*, vol. 72, pp. 156-164, 1903.
 - [42] S. Pickering, «Emulsions» *Journal of Chemical Society*, vol. 91, pp. 2001-2021, 1907.
 - [43] B. Binks, «Multiple emulsions stabilised solely by nanoparticles» *Proceedings of 3rd World Congress on Emulsions*, Lyon, 2002.
 - [44] B. Binks, J. Clint, G. Mackenzie, C. Simcock et C. Whitby, «Naturally occurring spore particles at planar fluid interfaces and in emulsions» vol. 21, n°118, pp. 8161-8167, 2005.
 - [45] L. Dorobantu, J. Foght et M. Gray, «Stabilization of water-in-oil emulsions by hydrophobic bacteria» *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 26, n°115, pp. 6333-6336, 2004.
 - [46] R. Aveyard, B. Binks et J. Clint, «Emulsions stabilised solely by colloidal particles» *Advances In Colloid And Interface Science*, vol. 100, pp. 503-546, 2003.
 - [47] B. Binks et S. Lumsdon, «Influence of particles wettability on the type and stability of surfactant-free emulsions» *Langmuir*, vol. 16, n°123, pp. 8622-8631, 2000.

- [48] J. Frêne, D. Nicolas, B. deugueurce, D. Berthe et M. Godet, Lubrification hydrodynamique, paliers et butée, Collection de la direction des Etudes et recherches d'Electricité de France, Paris: Editions Eyrolles, 1990.
- [49] J. Frêne, «La tribologie de l'antiquité à nos jours,» *Mécaniques et Industries*, vol. 2, n°14, pp. 263-282, 2001.
- [50] J. Ayel, «Lubrifiants : Constitution» *Techniques de l'ingénieur*, 1997. Réf.BM5341.
- [51] H. Pradench, Huiles biodégradables: la demande est en panne, L'Usine Nouvelle, 1994.
- [52] R. Johnson et E. Fritze, Fatty acids in Industry. Process. Properties. Derivatives. Application., M. Dekker Inc., 1989.
- [53] C. Belorget, «Lubrifiants et fluides de forage d'origine végétale» *Oléagineux, Corps Gras, Lipides*, vol. 1, n°12, pp. 106-109, 1994.
- [54] R. Mortier et S. Orszulik, «Chemistry and Technology of lubricant» *Blackie Academic and professional Publications*, vol. 1, pp. 2-12, 1993.
- [55] Castrol, «ABC du graissage,» 2009. <http://www.castrol.com>.
- [56] R. Gunderson et A. Hart, Synthetic lubricants, New York: Reinhold publishing corporation, 1962.
- [57] R. Shubkin, Synthetic lubricants and high-performance functional fluids, New York: M. Dekker Inc., 1993.
- [58] N. Berger , «liquides isolants en électrotechnique - Caractéristiques des produits» *Techniques de l'ingénieur*, 2002. Réf.D2471.
- [59] B. Wilson, «polybutènes - the multipurpose base oil and additive» *Industrial Lubrication and Tribology*, vol. 46, n°16, pp. 3-6, 1994.
- [60] J. Ayel, «Lubrifiants : Additifs à action chimique» *Techniques de l'ingénieur*, 2001. Réf.BM5343.
- [61] J. Ayel, «Lubrifiants : additifs à action physique ou physiologique» *Techniques de l'ingénieur*, 2002. Réf.BM5344.
- [62] A. Lansdown, «Selection of lubricating oil» chez *Lubrication and lubricant selection*, Professional Engineering, 1996, pp. 59-82.
- [63] H. Rayn, «Use of groupe II, group III base stocks in hydraulic and insdustrial applications» chez *The 5th Annual Fuels and Lubes Asia Conference*, Manila, 1999.
- [64] E. Forbes, «Antiwear and extreme pressure additives for lubricants» *Tribology*, vol. 3, pp. 145-152, 1970.
- [65] J. Richard et J. Benoît, Microencapsulation «Traité Génie des procédés» *Techniques de l'ingénieur*, 1999.
- [66] J. Flinn et H. Nack, «What is happening in microencapsulation» *Chemical Engineering*, vol. 74, pp. 171-178, 1967.
- [67] S. Gouin, «Microencapsulation : industrial appraisal of existing technologies and trends» *Trends in Food science and Technology*, vol. 15, n°17-8, pp. 330-347, 2004.
- [68] J. David, C. Lefrancois et C. Ridoux, «Microcapsules à base de gélatine et de polysaccharide et leur procédé d'obtention». Brevet EP0273823A1, Décembre 1987.
- [69] Y. Magdassi, K. Mumcuoglu, U. Bach et Y. Rosen, «Method of making positively charged microcapsules of emulsions of oils and its uses». Brevet US 5,753,264, 19 Mai 1998.
- [70] A. Kondo, Microcapsules : Processing and technology, New York: M. Dekker Inc., 1979.
- [71] C. Arnaedo, «Micro-encapsulation by coacervation at low temp.». France Brevet FR2732240-A1, 10 04 1996.
- [72] R. Arshady, «Microspheres and microcapsules, a survey of manufacturing techniques Part III : Sovent evaporation» *Polymer Engineering and science*, vol. 30, n°15, pp. 915-924, 1990.
- [73] W. Lin et C. Yu, «Comparison of protein loaded poly (ϵ -caprolactone) microparticules prepared by hot-melt technique» *Journal of Microencapsulation*, vol. 18, n°15, pp. 585-592, 2001.
- [74] Q. Wang, R. Choy, Q. Dai et A. Ostafin, «Theory of the stability of dye-loaded SiO₂ nanoparticles»

Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 353, n°14, pp. 354-365, 2007.

- [75] J. Livage, T. Coradin et C. Roux, «Encapsulation of biomolecules in silica gels» *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 13, n°133, pp. 1-18, 2001.
- [76] A. Marcus et Z. Pelah, «insecticidal composition comprising diazinon and process for the preparation thereof». Brevet US4851227A, 29 Juillet 1987.
- [77] A. Marcus, «Procédé servant à encapsuler du laygon». Brevet WO1998049901A1, 14 avril 1998.
- [78] A. Marcus et C. Linder, «Encapsulated essential oils». Brevet WO2004098767, 6 Mai 2004.
- [79] L. Montant Ramanitra, «Thèse: Encapsulation de nanoparticules de noir de carbone conducteurs et de nanoparticules de fer magnétiques et conductrices par un polymère thermoplastique» Paris, 1996.
- [80] E. Barantsevitch, M. Kantor et S. Milstein, «Parfums microencapsulés et leur procédé de production». Brevet WO1997047288A1, 12 juin 1997.
- [81] R. Iler, *The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry*, New York: Wiley, 1979.
- [82] H. Bergna, *The colloid chemistry of silica*, Edition Dupont, 1994.
- [83] J. Overbeek, «Monodisperse colloidal systems, fascinating and useful» *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 15, n°13-4, pp. 251-277, 1982.
- [84] G. Wiese et T. Healy, «Effect of particle size on colloid stability» *Transactions of the Faraday Society*, vol. 66, pp. 490-499, 1970.
- [85] M. Sacks et T. Tseng, «Preparation of SiO₂ glass from model of powder compacts: I, Formation and characterization of powders, suspensions, and green compacts» *Journal of American Ceramic Society*, vol. 67, n°18, pp. 526-532, 1984.
- [86] S. Adl et I. Rahman, «Preparation of low melting temperature lead-free glaze by the sol-gel method» *Ceramics International*, vol. 27, n°16, pp. 681-687, 2001.
- [87] K. Gosa et V. Uricanu, «Emulsions stabilized with PEO-PPO-PEO block copolymers and silica» *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 197, n°11-3, pp. 257-269, 2002.
- [88] D. Pontoni, S. Finet, T. Narayanan et A. Rennie, «Interactions and kinetic arrest in an adhesive hard-sphere colloidal system» *Journal of Chemical Physics*, vol. 119, n°112, pp. 6157-6165, 2003.
- [89] A. Paci, L. Mercier et P. Bourget, «Identification and quantification of antineoplastic compounds in chemotherapeutic infusion bags by use of HPTLC: application to the vinca-alkaloids» *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, vol. 30, n°15, pp. 1603-1610, 2003.
- [90] J. Livage, «Les procédés sol-gel» *Revue verre*, vol. 6, n°15, pp. 1-5, 2000.
- [91] R. Kewsani, H. Ghodke, D. Sarkar, K. Khilar et R. Srinivasa, «Room temperature synthesis of titanium dioxide nanoparticles of different phases in water in oil microemulsion» *Colloids and Surfaces: A, Physicochemical and Engineering aspects*, vol. 369, n°11-3, pp. 75-81, 2010.
- [92] M. Sanchez-Dominguez, L. Liotta, G. Di Carlo, G. Pantaleo, A. Venezia, C. Solans et M. Boutonnet, «Synthesis of CeO₂, ZrO₂, Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ and TiO₂ nanoparticles by a novel oil-in-water microemulsion reaction method and their use as catalyst support for CO oxidation» *Catalysis today*, vol. 158, n°11-2, pp. 35-43, 2010.
- [93] M. Ricaud, «Les nanomatériaux: définitions, risques toxicologiques, caractérisation de l'exposition professionnelle et mesures de prévention» Institut National de recherche et de Sécurité INRS, 2009.
- [94] T. Graham, «On liquid diffusion applied to analysis» *Journal of the Chemical Society*, vol. 15, pp. 216-270, 1862.
- [95] G. Kolbe, «Ph.D. Dissertation : Das Komplexchemische Verhalten der Kieselsäure» Friedrich-Schiller-Universität, Jena, Germany, 1956.
- [96] W. Stöber, A. Fink et E. Bohn, «Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 26, n°11, pp. 62-69, 1968.
- [97] G. Bogush, M. Tracy et C. Zukoski, «Preparation of monodisperse silica particles: Control of size and

- mass fraction» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 104, n°11, pp. 95-106, 1988.
- [98] G. Bogush et C. Zukoski, «Studies of the kinetics of the precipitation of uniform silica particles through the hydrolysis and condensation of silicon alcoxides» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 142, n°11, pp. 1-18, 1991.
- [99] C. Tan, B. Bowen et N. Epstein, «Production of monodisperse colloidal silica spheres : Effect of temperature» *Journal of Colloid and Interface science*, vol. 118, n°11, pp. 290-293, 1987.
- [100] S. Kim, H. Kim, S. Kim et W. Kim, «Effect of electrolyte additives on sol-precipitated nano silica particles» *Ceramics International*, vol. 30, n°12, pp. 171-175, 2004.
- [101] I. Rahman, P. Vejayakumaran, C. Sipaut, J. Ismail, M. Abu Bakar, R. Adnan et C. Chee, «Effect of anion electrolytes on the formation of silica nanoparticles via the sol-gel process» *Ceramics International*, vol. 32, n°16, pp. 691-699, 2006.
- [102] K. Rao, K. El-Hami, T. Kodaki, K. Matsushige et K. Makino, «A novel method for synthesis of silica nanoparticles» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 289, n°11, pp. 125-131, 2005.
- [103] H. Yamauchi, T. Ishikawa et S. kondo, «Surface characterization of ultramicro spherical particles of silica prepared by w/o micromulsion method» *Colloids and surfaces*, vol. 37, pp. 71-80, 1989.
- [104] P. Espiard, J. Mark et A. Guyot, «A novel technique for preparing organophilic silica by water-in-oil microemulsions» *Polymer Bulletin*, vol. 24, pp. 173-179, 1990.
- [105] F. Arriagada et K. Osseo-Asare, «Phase and dispersion stability effects in the synthesis of silica nanoparticles in a non-ionic reverse microemulsion» *Colloids and Surfaces*, n°169(2-3), pp. 105-115, 1992.
- [106] K. Osseo-Asare et F. Arriagada, «Preparation of SiO₂ nanoparticles in a non-ionic reverse micellar system» *Colloids and Surfaces*, vol. 50, pp. 321-339, 1990.
- [107] R. Bagwe, C. Yang, L. Hilliard et W. Tan, «Optimization of dye-doped silica nanoparticles prepared using a reverse microemulsion method» *American Chemical Society*, vol. 20, n°119, pp. 8336-8342, 2004.
- [108] S. Hait et S. Moulik, «Determination of critical micelle concentration (CMC) of nonionic surfactants by donor-acceptor interaction with Iodine and correlation of CMC with hydrophile-lipophile balance and other parameters of the surfactants» *Journal of Surfactants and detergents*, vol. 4, n°13, pp. 303-309, 2001.
- [109] B. Derjaguin et L. Landau, «Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solution of electrolytes» *Acta Physicochimica URSS*, vol. 14, pp. 633-662, 1941.
- [110] E. Verwey et J. Overbeek, *Theory of the stability of lyophobic colloids*, New York-Amsterdam: Elsevier Publishing Company. Inc., 1948.
- [111] R. Hunter, *Introduction to modern science*, New York - Melbourne: Oxford Science Publications, 1993.
- [112] J. Visser, «On Hamaker constants : A comparison between hamaker constants and Lifshitz-Van der Waals constants» *Advances in Colloid and Interface science*, vol. 3, n°14, pp. 331-363, 1972.
- [113] H. Hamaker, «The London-Van der Waals attraction between spherical particles» *Physica IV*, vol. 10, pp. 1058-1072, 1937.
- [114] J. Schenkel et J. Kitchener, *Transactions of the Faraday Society*, vol. 56, n°1161, 1960.
- [115] G. Gouy, «Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte» *Journal de Physique*, vol. 9, n°11, pp. 457-468, 1910.
- [116] D. Chapman, «a contribution to the theory of electrocapillarity» *Philosophical Magazine Series 6*, vol. 25, n°1148, pp. 475-481, 1913.
- [117] J. Goodwin, *Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers*, Chichester: Wiley, 2004.
- [118] C. Filiâtre, «HDR : Chimie de surface et interactions pour le dépôt et l'assemblage de particules sur des substrats» Université de Franche-Comté, Besançon, 2006.
- [119] B. Derjaguin, «on the repulsive forces between charged colloid particles and on the theory of slow

- coagulation and stability of lyophobic sols» *Transactions of the Faraday Society*, Vols. 1 pp.236203-236215, 1940.
- [120] R. Hogg, T. Healy et D. Fuerstenau, «Mutual coagulation of colloidal dispersions» *Transactions of the Faraday Society*, vol. 62, n°11638, 1966.
- [121] J. Israelachvili, *Intermolecular and surfaces forces*, London: Academic Press, 1991.
- [122] S. Schwarz, K. Lunkwitz, B. Kessler, U. Spiegler, E. Killmann et W. Jaeger, «Adsorption and stability of colloidal silica» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 163, n°11, pp. 17-27, 2000.
- [123] T. Healy, «Stability of aqueous silica sols» *The Colloid Chemistry of Silica*, American Chemical Society, 1994, pp. chapter 7, 147-159.
- [124] C. Tripp et M. Hair, «An infrared study of the reaction of octadecyltrichlorosilane with silica» *Langmuir*, vol. 8, pp. 1120-1126, 1992.
- [125] L. Zhuravlev, «The surface of chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model» *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 173, pp. 1-38, 2000.
- [126] B. Morrow et A. McFarlan, «Chemical reactions at silica surfaces» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 120, n°11-3, pp. 61-71, 1990.
- [127] P. Price, J. Clark et D. Macquarrie, «Modified silicas for clean technology» *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, n°12, pp. 101-110, 2000.
- [128] D. Derouet, S. Forgeard, J. Brosse, J. Emery et J. Buzarre, «Application of solid-state NMR (¹³C and ²⁹Si CO/Mas NMR) spectroscopy to the characterization of alkenyltrialkoxysilane and trialkoxysilyl-terminated polyisoprene grafting onto silica microparticles» *Journal of Polymer Science Part A*, vol. 36, pp. 437-453, 1998.
- [129] L. Zhuravlev, «Concentration of hydroxyl groups on the surface of amorphous silicas» *Langmuir*, vol. 3, n°13, pp. 316-318, 1987.
- [130] B. Cabot, A. Deratani et A. Foissy, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 139, n°13, pp. 287-297, 1998.
- [131] A. Stein, B. Melde et R. Schrodin, «Hybride inorganic-organic mesoporous silicates-nanoscope reactors coming of age» *Advanced Materials*, vol. 12, n°119, pp. 1403-1419, 2000.
- [132] B. Arkles, «Tailoring surfaces with silanes» *Chemtech*, vol. 7, pp. 766-768, 1977.
- [133] S. Monredon-Senani, «Thèse : Interaction organosilanes / silice de précipitation du milieu hydro-alcoolique au milieu aqueux» Université Paris VI, Paris, 2004.
- [134] G. Berendsen et L. De Galan, «Preparation and chromatographic properties of some chemically bonded phases for reversed phase liquid chromatography» *Journal of Liquid Chromatography*, vol. 1, n°15, pp. 561-586, 1978.
- [135] E. Bourgeat-Lami, P. Espiard et A. Guyot, «poly(ethyl acrylate) latexes encapsulating nanoparticles of silica : 1. Functionalization and dispersion of silica» *Polymer*, vol. 36, n°123, pp. 4385-4389, 1995.
- [136] C. Pignolet, C. Filiâtre et A. Foissy, «Influence of Surfactant Counterions During Electrophoretic Particle Deposition» *Langmuir*, vol. 24, n°118, pp. 10181-10186, 2008.
- [137] J. Massol, «Etude des assemblages boulonnés à chargement faiblement excentré soumis à des sollicitations de fatigue» INSA, Toulouse, 1994.
- [138] R. Kellermann et H. Klein, *Untersuchungen über den Einfluß der Reibung auf Vorspannung und Anzugsmoment von Schraubenverbindungen*, Konstruktion, Springer Verlag, 1955.
- [139] R. Kellermann et H. Klein, *Berücksichtigung des reibungszustades bei der bemessung hochwertiger schraubenverbindungen*, Konstruktion, 1956.
- [140] J. Ayel, *Lubrifiants et fluide pour l'automobile*, Technip, 1998.
- [141] A. Ducret, A. Giroux, M. Trani et R. Lortie, «Enzymatic preparation of biosurfactants from sugars or sugar alcohols and fatty acids in organic media under reduced pressure» *Biotechnology and*

- Bioengineering*, vol. 48, n°13, pp. 214-221, 1995.
- [142] A. Ducret, A. Giroux, M. Trani et R. Lortie, «Characterization of enzymatically prepared biosurfactants» *Journal Of American Oil Chemists' Society*, vol. 73, n°11, pp. 109-113, 1996.
- [143] L. Peltonen et J. Yliruusi, «urface pressure, hysteresis, interfacial tension, and CMC of four sorbitan monoesters at water-air, water-hexane, and hexane-air interface» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 227, n°11, pp. 1-6, 2000.
- [144] «Imlab,» <http://www.imlab.com>.
- [145] H. Zhang, X. Wang et D. Wu, «Silica encapsulation of n-octadecane via sol-gel process : a novel microencapsulated phase-change material with enhanced thermal conductivity and performance» *Journal Of Colloid and Interface Science*, vol. 343, pp. 246-255, 2010.
- [146] K. Schillen, J. Jansson, D. Löf et T. Costa, «Mixed micelles of a PEO-PPO-PEO triblock copolymer (P123) and a nonionic surfactant (C12EO6) in water. A dynamic and static light scattering study» *The Journal Of Physical Chemistry*, vol. 112, n°118, pp. 5551-5562, 2008.
- [147] Y. Su et C. Li, «A novel multilayer film with temperature dependent solubilization property» *Reactive and Functional Polymers*, vol. 67, pp. 233-240, 2007.
- [148] Alfa Aesar. www.alfa.com.
- [149] R. Underhill, A. Jovanovic, S. Carino, M. Varshney, D. Shah, D. Dennis, T. Morey et R. Duran, «Oil-filled silica nanocapsules for lipophilic drug uptake: Implications for drug detoxification therapy» *Chemistry of Materials*, vol. 14, pp. 4919-4925, 2002.
- [150] ABCR. www.abcr.de.

ANNEXES

Annexes

Annexe 1 : Tableau récapitulatif des résultats sur la synthèse de particules de silice et de particules de silice fonctionnalisées

Particules de silice									
Morphologie	Taille		Potentiel zêta	FTIR	Stabilité		Effet de paramètres de synthèse		Rendement
sphériques monodisperses agrégats	MEB(nm)	DLS (nm) (hydrodynamique)	PIE \approx 2,8	Vibrations SiO SiOH	Acide (1<pH<3)	Basique (9<pH<13)	Co- tensioactif	Temps	65 à 71%
		134	négatif de pH 3 à 12 jusqu'à -60 mV		agrégats	stable pour pH=10-11	taille diminue si concentration diminue	taille diminue si temps diminue	
	\approx 105	couche diffuse 15 nm							
Particules de silice fonctionnalisées par le PFTS									
Morphologie	Taille		Potentiel zêta	MEB-EDS	FTIR	Effet d'échelle		Taux de greffage	
sphériques monodisperses agrégats	MEB (nm)		PIE \approx 3,4 déplacement du PIE par rapport à celui des particules de silice	présence de pics de : silicium, oxygène, carbone, fluor	vibrations SiO ₂ ,SiOH CF du PFTS	Quantités x10 puis x20		0,5 à 19 molécules par nm ²	
	\approx 110					conservation rendement, morphologie et taille masse particules x10 ou x20			

Annexe 2 : Tableau récapitulatif des résultats de l'encapsulation du PAO (nanocapsules)

Synthèse de nanocapsules de silice contenant le PAO								
A partir d'émulsion PAO/E préparée avec le Tween 80			A partir d'émulsion PAO/E préparée avec le mélange Tween 80 + Span 80					
Effet vitesse d'émulsification (rpm)			Effet nature du co-tensioactif			Etude de stabilité : recherche du HLB requis		
						400 rpm	2000 rpm	11000 rpm
						stable pour HLB requis entre 10 et 11		pas d'influence du mélange sur la stabilité
400	11000	24000	éthanol	butanol	hexanol	Synthèse à 400 rpm		
pas bien formées formes ovoïdes			sphériques ≈ 120 nm (MEB)			MEB		
						FTIR		
						TOC		
						DSC		
						MEB-FIB		
		Particules sphériques pas d'influence ni sur la morphologie ni sur la taille		sphériques, monodisperses de 120 à 160 nm selon synthèse				
					vibrations : SiO, SiOH (silice) et CH (PAO)			
					après dissolution de la coque, teneur en carbone augmente de 5,4 à 300 ppm			
					changement de phase de la silice et du PAO taux d'encapsulation ≈ 10%			
					manque d'adhérence à la surface du substrat sous l'effet du faisceau d'ion : impossible d'éroder pour observer la coque			

Annexe 3 : Tableau récapitulatif des résultats de l'encapsulation du PAO (microcapsules)

Synthèse de microcapsules de silice contenant le PAO, centrifugation et récupération du culot					
Effet de la vitesse d'émulsification		Effet de la quantité de Pluronic P123 (400 rpm)		Effet d'autres paramètres (400 rpm)	
400 rpm	capsules sphériques parmi feuilletts de silice	x2	quelques capsules sphériques	Effet de la température de synthèse Nature du tensioactif Concentration en TEOS	
2000 rpm	forme de « flocons »	x10	agrégats, pas de capsules aucune capsule	pas d'amélioration de la formation des capsules	
24000 rpm	agrégats et capsules sphériques	x20			
Synthèse de microcapsules de silice contenant le PAO, centrifugation et récupération du surnageant					
Emulsification à 400 rpm			Optimisation de la synthèse : effet de paramètres		
MEB	capsules sphériques de 1 à 5 µm		nombreuses synthèses avec modification de température, de concentration en TEOS, de nature du tensioactif... mais pas de diminution de la taille ni d'observation de la coque		
FTIR	vibrations : SiO, SiOH (silice) et CH (PAO)				
DSC	taux de PAO : 57%				
MEB-FIB	trois particules érodées sont pleines				

Annexe 4 : Tableau récapitulatif des résultats de l'encapsulation du n-octadécane (microcapsules voie 1)

Voie 1: synthèse de capsules immédiatement après réalisation de l'émulsion n-octadécane/eau				
Effet vitesse d'émulsification (rpm) à 35°C		Emulsification à 2000 rpm à 35°C		
		Effet de la température de synthèse	Effet d'introduction d'un initiateur de polymérisation (ordre d'ajout)	Effet de l'ordre d'introduction du TEOS
2000	présence de capsules non sphériques	Synthèse à 10°C	pas de formation de capsules individuelles (ajout avant, après émulsification, modification du pH...)	pas de formation de capsules sphériques et individuelles (ajout du TEOS après émulsification)
11 000	présence de débris de silice, pas de capsules formées	pas de capsules, silice sous forme compacte		formation de quelques capsules éclatées (TEOS dans n-octadécane avant émulsification)

Annexe 5 : Tableau récapitulatif des résultats de l'encapsulation du n-octadécane (microcapsules voie 2)

Voie 1: synthèse de capsules avec la partie inférieure de l'émulsion n-octadécane/eau (2000 rpm à 35°C)				
MO	MEB	FTIR	DSC	
Capsules micrométriques sphériques	Sphériques et polydisperses (de 1 à 5µm)	Vibrations : SiO, SiOH (silice) CH (n-octadécane)	Taux d'encapsulation ≈ 23 %	
Optimisation de la synthèse : étude d'effet de paramètres de synthèse				
Effet de la vitesse d'émulsification à 35°C (rpm)	2000	MEB : sphériques polydisperses (3 à 15 µm), DSC : taux d'encapsulation ≈ 49 %		
	11000	MEB : sphériques monodisperses (2 à 4 µm), DSC : taux d'encapsulation ≈ 68 %		
	2000 11000	pas de formation de capsules, mais cavités sphériques capsules creuses avec porosités en surface		
Effet de l'ajout d'initiateur synthèse à 35°C	11000	agglomérats formés de capsules de taille micrométrique : pas d'amélioration		
Effet de la concentration en TEOS à 35°C	11000	0,1 % en masse	Aucune capsule	
		0,5 % en masse	apparition de formes sphériques accolées les unes aux autres DSC : taux d'encapsulation 30%	
Effet de la nature du tensioactif (à 35°C)	11000	Tween 80	pas d'amélioration de la formation des capsules	
Synthèse à 24000 rpm à 35°C	formation de grosses entités sphériques formées de capsules de 400 nm à 1 µm, DSC : taux d'encapsulation ≈ 54%			

Annexe 6 : Tableau récapitulatif des résultats sur les tests tribologiques

Particules de silice fonctionnalisées par le PFTS			
	Top-coat	Valeur du coefficient de frottement	Passivation
Sans particules, sans PFTS	$\approx 0,18$ (limite haute préconisée pour l'industrie automobile)	$\approx 0,32$ (environ deux fois la limite autorisée)	
Avec particules de silice seules	Entre 0,17 et 0,20 (augmente légèrement le coefficient)	$\approx 0,34$ (augmente légèrement le coefficient de frottement)	
Avec les particules de silice fonctionnalisées	$\approx 0,14$ (améliore le coefficient de frottement), particules individuelles bien codéposées mais pas uniformément	$\approx 0,32$ (pas d'amélioration du coefficient de frottement), particules codéposées mais sous forme d'agrégats	
Capsules de silice contenant le n-octadécane			
Avec les capsules (11000 rpm, taux d'encapsulation 68 %, 3 μm)	—	Pas d'amélioration du coefficient de frottement, car capsules non codéposées sur les vis probablement du fait de leur taille	

Annexe 7 : calculs DLVO

constante de Hamaker							
$A_{132} = \left(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}} \right) \left(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}} \right)$							
A11	A33	A22	A132				
silice	eau	silice					
J	J	J	J				
8,55E-20	4,38E-20	8,55E-20	6,91E-21				
Energie de van der Waals				Interactions des double-couches			
$V_{vdw} = -\frac{A_{121} a_p}{12 h}$				$V_{EDL} = \frac{a\varepsilon}{4} \left\{ 2\zeta_1\zeta_2 \ln \frac{1 + e^{-Kh}}{1 - e^{-Kh}} + (\zeta_1^2 + \zeta_2^2) \ln[1 - e^{-2Kh}] \right\}$			
Energie thermique kT à 20°C =				4,05E-21 J			
Energie totale		VvdW +VEDL		interactions silice/silice			
	distance h	diamètre	potentiel zêta	Vvdw	VEDL	Vtotal	Vtotale/kT
	nm	nm	mV	J	J	J	
pH2	5	120	5	6,91E-21	1,69E-22	-6,74E-21	-1,7
pH6	5	120	-25	6,91E-21	1,21E-20	5,22E-21	1,3
pH9	5	120	-50	6,91E-21	4,85E-20	4,16E-20	10,3
pH10	5	120	-55	6,91E-21	5,87E-20	5,18E-20	12,8
pH2	5	70	5	4,03E-21	9,85E-22	-3,05E-21	-0,8
pH6	5	70	-25	4,03E-21	7,07E-20	6,67E-20	16,5
pH9	5	70	-50	4,03E-21	2,83E-19	2,79E-19	68,9
pH10	5	70	-55	4,03E-21	3,42E-19	3,38E-19	83,6
Energie totale		VvdW +VEDL		interactions silice greffée PFTS/silice greffée PFTS			
	h	diamètre	potentiel zêta	Vvdw	VEDL	Vtotal	Vtotale/kT
	nm	nm	mV	J	J	J	
pH2,8	5	120	18	6,91E-21	5,44E-21	-1,E-21	-0,36
pH6	5	120	-20	6,91E-21	4,53E-21	-2,E-21	-0,59
pH9	5	120	-35	6,91E-21	1,39E-20	7,E-21	1,72
pH10	5	120	-45	6,91E-21	2,29E-20	2,E-20	3,96
pH2	5	70	18	4,03E-21	5,44E-21	1,E-21	0,35
pH6	5	70	-20	4,03E-21	4,53E-21	5,E-22	0,12
pH9	5	70	-35	4,03E-21	1,39E-20	1,E-20	2,43
pH10	5	70	-45	4,03E-21	2,29E-20	2,E-20	4,67

Résumé

Dans le domaine du transport, le zingage (pour lutter contre la corrosion), la passivation (pour renforcer le pouvoir anticorrosion et améliorer l'esthétique) et la finition (pour la lubrification) sont les trois traitements appliqués sur les petites pièces mécaniques telles que les vis. L'objectif principal de cette étude est d'apporter la propriété lubrifiante à la couche de passivation, permettant ainsi de réduire le nombre d'étape et de réaliser des économies considérables. Pour atteindre cet objectif, deux stratégies ont été adoptées : la fonctionnalisation de particules de silice par un silane fluoré et l'encapsulation d'un lubrifiant par de la silice.

Des particules de silice, sphériques et monodisperses de taille contrôlée (de 40 à 100 nm), ont été fonctionnalisées par un silane fluoré, en une seule étape de synthèse à partir d'une microémulsion. Ces particules améliorent les propriétés lubrifiantes de la couche de finition mais pas celles de la passivation.

Une simple émulsion en milieu acide a permis de synthétiser des microcapsules contenant un lubrifiant (le PAO, polyalphaoléfine ou le n-octadécane à changement de phase à 27°C), de taille moyenne de quelques micromètres. Le taux maximal d'encapsulation de lubrifiant est environ de 70%, ces capsules n'ont pas apporté les propriétés lubrifiantes à la couche de passivation sur des vis, le taux d'incorporation des capsules dans cette couche étant trop faible.

Mots clés : *émulsion, microémulsion, particules, silice, lubrifiant, microcapsules, fonctionnalisation, encapsulation.*

Abstract

In the field of transport, zinc coating (to combat corrosion), passivation coating (to increase corrosion protection and be more aesthetic) and topcoat (for lubrication) are three treatments applied to small mechanical parts such as screws. The main aim of this study is to provide lubricating properties to the passivated layer to reduce the number of steps in the coating process and substantially reduce costs. The method includes: silica functionalized with a fluorinated silane and a lubricant encapsulated in silica.

Spherical and monodispersed silica particles (between 40 to 100nm) were functionalized with a fluorinated silane using a one-step synthesis from the initial microemulsion. This resulted in the particles enhancing the lubricating properties of the topcoat but not those of the passivation coating.

Microcapsules containing a lubricant (PAO, polyalphaolefin or n-octadecane with a phase change at 27°C) with an average size of a few micrometers were synthesized in a simple emulsion under acidic conditions. The maximum encapsulation rate of the lubricant was 70%. These capsules did not provide lubricating properties to the passivated coating on the screws. This is because the rate of incorporation of the capsules in this layer is too weak.

Keywords: *emulsion, microemulsion, particles, silica, lubricant, microcapsules, functionalization, encapsulation.*